ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 AOUT 1930.

PRÉSIDENCE DE M. GUILLAUME BIGOURDAN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Da Costa Lobo**, directeur de l'Observatoire de Coïmbre, qui assiste à la séance.

ASTRONOMIE. — *Les instruments et les observations astronomiques de Bochart de Saron.* Note (¹) de M. **Bigourdan**.

Ce magistrat intègre arrive, sur la fin de sa vie, à la charge la plus élevée du parlement de Paris, celle de premier président à mortier. Il ne possédait pas d'observatoire proprement dit, mais il avait acquis successivement une riche collection de beaux instruments dont il se servait parfois, et que surtout il prêtait aux astronomes et aux artistes.

Jean-Baptiste-Gaspard Bochart de *Saron* (²) naquit, d'une famille illustre dans la magistrature et dans les lettres, le 16 janvier 1730 et il resta fils unique, ayant perdu son père à l'âge de 15 mois. Sa mère fut sa première institutrice; ensuite il eut pour maître son oncle Élie Bochart de Saron, chanoine de Notre-Dame et conseiller-clerc à la grande chambre du parlement, près duquel sa mère s'était retirée; enfin il termina des études distinguées chez les Jésuites de Louis-le-Grand.

Reçu conseiller au parlement le 7 septembre 1748, dès lors il mena paral-

---

(¹) Séance du 7 juillet 1930.

(²) Voir F.-L.-C. Montjoye, *Éloge historique de J.-B.-G. Bochart de Saron* s. d. (1800); J. Lalande, *Bibliographie astronomique;* J.-D. Cassini, Éloge de M. le Président de Saron, dans *Mémoires pour servir à l'histoire des Sciences*, p. 373.

lèlement ses études des lois et les travaux que lui inspirait l'amour des sciences et des arts.

A Paris, il réside d'abord dans la rue du « Bacq » (1) où il observe l'éclipse de Soleil du 5 août 1766. En 1771, il se fait bâtir, rue de l'Université, n° 17, une assez belle maison (2) entre cour et petit jardin, où il a observé aussi avec des amis; enfin il possédait, rue du Cloître-Notre-Dame (3) un autre immeuble : il y avait même établi des instruments et fait quelques observations. Dans la période des vacances il habitait Saron (4) en Champagne, près du confluent de la Seine et de l'Aube, et plus tard Nantouillet près de Beaumont-sur-Oise, à 8 lieues de Paris.

Il s'occupait de Physique et reproduisait chez lui les grandes expériences de Chimie. Par délassement il s'était initié avec sa femme (5) à l'imprimerie; c'est à ses frais qu'il publia la *Théorie du mouvement et de la figure elliptique des planètes* de Laplace; mais nous devons nous borner à ce qui regarde plus particulièrement l'Astronomie.

Il s'exerça d'abord à fondre et à polir un petit miroir à peu près sphérique de 1 pied de foyer, puis il fit de même pour un miroir de 30 pouces de foyer et 6 pouces de diamètre, qui forma un excellent télescope. Dans la suite, il fit venir à grands frais des instruments divers : il avait le meilleur chronomètre, la meilleure lunette, etc., et il était aussi horloger; tous ses instruments étaient mis à la disposition des astronomes avec une générosité exemplaire.

Il s'était surtout exercé au calcul des orbites des comètes et y avait acquis une habileté exceptionnelle. Lors de la découverte de la planète Uranus, en 1781, on la traite d'abord comme une comète, mais Saron

---

(1) Je ne trouve nulle part les coordonnées de cette maison.

(2) Dans les *Mém.* de 1774, p. 19, on donne pour cette nouvelle maison : $\Delta\mathfrak{L} = 2^s$ O, puis dans le volume suivant, p. 217, Messier (occultation de Saturne du 18 février 1775, observée par Saron et Duséjour) donne $\Delta\mathfrak{L} = +1^s,8$ O qu'il répète plus tard dans *C. des T.* de l'an IX, p. 436. Voir plus loin une détermination plus précise.

(3) Dans la *C. des T.* de 1809, p. 345, Messier donne $\Delta\mathfrak{L} = 4^s$ à l'Orient.

(4) Dans la *Connaissance des Temps* de l'an VIII, p. 307 et 335-336, Messier donne les coordonnées suivantes du château de Saron, toujours par rapport à l'Observatoire de Paris : 52902 toises E et 14823 toises S, d'où il déduit : $\Delta\mathfrak{L} = 5^m 39^s$ E et $\varphi = 48°33'45''$. Ces nombres étaient déjà dans les *Mémoires* de 1778, p. 193, où l'on donne aussi l'observation du passage de Vénus faite par Saron le 3 juin 1769.

(5) Sur Mme de Saron, voir *Mémoires, Souvenirs et Anecdotes* par le comte de Ségur, 3 volumes petit in-8°, t. I, 1827, p. 107.

reconnaît le premier qu'elle est beaucoup plus éloignée : le 8 mai 1781 il lui attribuait une orbite de rayon égal à 12.

En 1779 (5 juin) il fut élu à l'Académie des Sciences comme membre honoraire surnuméraire et en 1781 (5 juillet) il occupe la place de Courtanvaux; tous les mercredis, au sortir de l'Académie, le président de Saron invitait un certain nombre de ses confrères, et en prenant du thé ou des glaces on s'entretenait de questions scientifiques. Il se lia d'une manière toute particulière avec certains d'entre eux, comme Messier et Duséjour.

Quand il bâtit sa maison de la rue de l'Université, un ami astronome lui proposa d'élever un observatoire sur le jardin, en bonne exposition, où il rassemblerait ses instruments; *je m'en garderai bien*, dit-il, *les voisins s'en apercevraient;* cette réponse est comme le bref résumé de sa modestie. Il ne laissa pas mettre son nom sur l'entrée de son hôtel, comme c'était l'habitude, sur une grande plaque de marbre.

A la Révolution, il étudia les diverses lois émises alors et s'y conforma scrupuleusement; lorsqu'on proscrivit les armoiries, il fit venir sur-le-champ son relieur et lui adjoignit tout son personnel pour faire disparaître celles des livres de sa bibliothèque; il fit effacer aussi les fleurs de lys sur les aiguilles de ses pendules et de ses montres. Son fils aîné était alors à l'âge de la réquisition : il l'équipa, l'habilla, et le fils du premier président du parlement de Paris servit comme simple soldat. Il paya finalement lui-même pour des fautes qu'il n'avait point commises car il fut guillotiné le 20 avril 1794; il laissait 3 filles et 2 fils.

Sa maison de la rue de l'Université était le centre principal de ses instruments; en voici les coordonnées :

Coordonnées. — Nous avons vu que Saron et Messier ne donnent qu'une longitude approchée : $\Delta\mathcal{L} = 2^s0$ dit le premier, $\Delta\mathcal{L} = 1^s,80$ dit le second. Il est bien acquis que cette maison, qui ne paraît pas avoir subi de changement profond, occupe le côté sud-ouest de la rue de l'Université, où elle porte aujourd'hui le n° 17. Sur la rue, des constructions assez élevées masquent complètement le reste, puis dans la cour, sur le côté sud-est, se trouve une aile assez mince; enfin vient le principal corps de bâtiment donnant sur le petit jardin terminal : la sortie sur le jardin, ou quelque pièce au-dessus, était le point le plus favorable d'observation; aussi nous lui rapportons nos coordonnées. En les mesurant sur le grand plan de Paris à $\frac{1}{500}$, nous avons trouvé, par rapport à l'origine habituelle,

$$\Delta\mathcal{L} = 560^m = 0'27'',5 = 1^s,830, \quad \Delta\varphi = +2276^m = +1'13'',68, \quad \varphi = +48°51'24'',7.$$

Instruments. — On peut voir la description d'une partie d'entre eux dans les *Lettres astronomiques* de Jean₃ Bernouilli, p. 165...; nous donnons l'ensemble d'après Montjoye, avec des additions :

1. *Instrument des passages* de Ramsden, avec lunette achromatique. Saron le plaça rue de l'Université, au haut de sa maison, mais les croisées étaient trop basses.

2. *Instrument des passages* de Canivet, avec objectif ordinaire de 2 pieds de foyer, installé rue du Cloître-Notre-Dame.

3. *Quart de cercle* de Bird, de 1 pied de rayon.

4. *Quart de cercle* de Bird, de 18 pouces de rayon; confié à Delambre qui l'avait encore en 1795. Pour le régler, on pouvait à volonté employer un fil à plomb ou un niveau; finalement, après essais comparatifs, Messier se prononce pour le fil à plomb dans les hauteurs correspondantes du Soleil, parce que cet astre agissait sur le niveau.

5. Grande *pendule* à seconde de Berthoud, qui allait une année entière; elle était installée à Saron, mais à la fin elle fut rapportée à Paris.

6. Autre *pendule* de Berthoud, construite en 1766 et semblable à celle de Courtanvaux pour l'*Aurore*.

7. Petite pendule à secondes qu'il possédait en 1773.

8. *Montre* d'Émery, construite en 1786, avec boîtier d'argent. L'artiste l'avait soigneusement fermée pour qu'on n'en put voir le mécanisme, mais après deux ans d'essais Saron était parvenu à l'ouvrir; elle était très remarquable par sa précision.

9. *Montre* d'Arnold, moins précise.

10. *Équatorial* en cuivre avec *lunette* achromatique de 2 pouces d'ouverture et 17 pouces de foyer, le tout par Ramsden; grossissements de 44 à 168; c'est l'instrument que Saron affectionnait le plus, avec lequel il observait généralement et il l'avait placé dans sa chambre à coucher.

11. *Télescope* de 1 pied de foyer, 3 pouces d'ouverture, monté parallactiquement, dont les miroirs avaient été fondus et polis par Saron; il se montait à volonté en grégorien et en cassegrain, ayant deux miroirs. Il fut employé par Messier à diverses reprises et en 1795 il était entre les mains de Méchain.

12. Autre *télescope* dont le miroir était aussi de Saron; il était grégorien et avait 6 pouces de diamètre et 30 pouces de foyer; il avait notamment un oculaire grossissant 104 fois et fut employé assez longtemps par Messier, puis Saron le lui donna en 1769; mais Messier l'abandonna en 1771, quand la marine lui procura une lunette de Dollond de 40 lignes d'ouverture.

13. Grand *télescope* grégorien de 8 pieds de foyer, construit à Paris par les frères Tellier.

14. *Excellente lunette* achromatique de Dollond, de 3,5 pieds de foyer et 42 lignes d'ouverture, montée en cuivre, avec mouvement d'horlogerie? son pied fut exécuté par Mégnié et Charité. Voir l'*Astronomie* de Lalande, 2ᵉ édit., IV, p. 669 et 3ᵉ éd., II, p. 629, avec figures. Ce fut longtemps la meilleure que l'on connut à Paris et même en Europe. On peut voir dans les *Lettres astronomiques* de J_3 Bernoulli, 1771, p. 88, sa comparaison avec celle de Greenwich.

15. *Théodolite* anglais de 1 pied de diamètre, que Saron emportait presque toujours avec lui au temps des vacances.

16. Micromètre objectif de $29^1/_2$? pieds de foyer qui s'adapte à sa lunette.

17. *Machine à diviser* de Ramsden, de 30 pouces de diamètre, qui servit à Baradelle, Lenoir, Charité, pour diviser des quarts de cercle; c'est celle que Ramsden remplaça pour son propre usage par une autre plus grande.

18. Divers : petit *quart de cercle* de 6 pouces de rayon, supérieurement divisé par Ramsden, *niveau* anglais, *lunettes* et autres petits instruments.

M. E. **Fichot** fait hommage d'une brochure intitulée *La méthode des ingénieurs géographes pour le calcul des coordonnées géodésiques*.

NOMINATIONS.

M. P. **Weiss** est désigné pour représenter l'Académie à la célébration du 75ᵉ anniversaire de l'*École Polytechnique Fédérale*, à Zurich, les 7 et 8 novembre 1930.

ÉLECTIONS.

Par l'unanimité des suffrages, M. A. **Lacroix** est réélu membre du *Conseil d'administration de la Fondation Curie.*

CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'expression générale de l'accroissement infinitésimal d'une fonction.* Note [1] de M. **André Roussel.**

Dans des travaux antérieurs [2], j'ai montré qu'il y avait lieu de généraliser la notion d'opération infinitésimale; l'idée fondamentale du calcul différentiel consiste à substituer à la loi donnant l'accroissement d'une fonction dans le domaine de chacun de ses points, une loi approchée plus simple et l'analyse classique a été construite en supposant cette loi linéaire. Je me propose d'indiquer ici des expressions très simples, inédites à ma connaissance, représentant l'accroissement de la fonction continue la plus générale avec une erreur d'un ordre de grandeur arbitraire donné à l'avance. Nous nous appuierons sur la remarque presque évidente qui suit. En chaque point M de la courbe représentant une fonction f, on peut construire une ligne polygonale Π inscrite dans $f(x)$, d'une infinité de côtés s'accumulant en M, telle que si $\varphi(x, X)$ est la fonction représentant Π et $g(h)$ une fonction décroissante donnée, nulle avec h, ainsi que ε, on ait

$$f(x+h)-f(x)=\varphi(x, x+h)-\varphi(x, x)+\varepsilon g(h).$$

Toute représentation de φ fournira une représentation approchée de f. Ce procédé peut être varié en substituant à Π une ligne formée de morceaux de fonctions non nécessairement linéaires. Nous nous bornerons ici à étudier le premier cas. Appliquons alors le principe précédent à

$$y(h)=f(x+h)-f(x),$$

considérée comme fonction de h. En adaptant légèrement le début du célèbre raisonnement par lequel M. Lebesgue démontre le théorème de Weierstrass et supposant $h>0$, on voit que $y(h)$ peut être mis avec une erreur $\varepsilon g(h)$ sous forme d'une série de terme général $\alpha_n\{h+\beta_n-|h-\beta_n|\}$, les α étant fonctions de x, les β constants et >0.

---

[1] Séance du 28 juillet 1930.

[2] A. Roussel, *Sur certaines généralisations des opérations infinitésimales élémentaires* (*Acta Mathematica*, 53, I-II, 1929, p. 87 à 132); *Fonctions dont l'accroissement infinitésimal a une expression donnée* (*Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1362).

On aura donc ($h > 0$)

$$f(x+h) - f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \{ h + \beta_n - |h - \beta_n| \} + \varepsilon g(h).$$

En écrivant, comme le fait encore M. Lebesgue dans la démonstration citée plus haut

$$\sqrt{1 - [1 - (h - \beta)^2]} = |h - \beta_n|,$$

on mettra $|h - \beta_n| - \beta_n$ sous la forme d'une différence de deux radicaux qui, développés, donneront naissance à une série dont le terme général est un polynome en h, nul pour h nulle. L'accroissement de f s'exprimera donc par une série double et l'étude de sa convergence permet de mettre en évidence les propriétés de dérivabilité et d'analyticité de f. Dans un ordre d'idée analogue, on a le théorème suivant : *$f(x)$ étant une fonction continue quelconque, on a, pour h de signe déterminé,*

$$(1) \qquad f(x+h) - f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin nh + \varepsilon g(h),$$

$g(h)$ fonction décroissante, nulle avec h, donnée à l'avance arbitrairement. Considérons $y(h)$. A chaque x on peut associer une $\psi(h)$ définie pour $h > 0$ par une ligne polygonale d'une infinité de côtés s'accumulant en O, inscrite dans y, dont la différence avec cette dernière soit de la forme $\varepsilon g(h)$. Pour $h < 0$, on définit ψ en prenant la symétrique par rapport à O de la partie déjà définie. La série de Fourier, relative à $\psi(h)$, ne renferme que des sinus. Or elle converge et représente ψ pour toute valeur de $h \neq 0$. Ce fait a encore lieu pour $h = 0$, car sa somme est nulle avec h et l'on a bien, d'autre part, $\psi(0) = 0$. En posant $\alpha_n = -b_n \sin nx$ et $\beta_n = b_n \cos nx$, la relation (1) donne

$$\Delta f = \sum_{n=1}^{\infty} \{ \alpha_n \Delta \cos nx + \beta_n \Delta \sin nx \} + \varepsilon g(h).$$

Si la série Σ de terme général ($\alpha_n \cos n\mathrm{X} + \beta_n \sin n\mathrm{X}$) est convergente, ce qui a lieu dans des cas extrêmement étendus, on peut dire que f admet, en chaque point une *série de Fourier tangente* qui n'est autre chose que

$$f(x) - \Sigma(x) + \Sigma(\mathrm{X});$$

en d'autres termes, en chaque point de f, il existe une fonction développable en série de Fourier qui ne diffère de f que de $\varepsilon g(h)$.

Observons, pour terminer, que les procédés indiqués ci-dessus peuvent être variés de diverses manières et étendus dans des cas étendus aux fonctions de plusieurs variables.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les intégrales principales de Cauchy et sur leurs applications à certains problèmes relatifs aux équations du type elliptique.* Note de M. **Georges Giraud.**

Soit $G(x, y)$ une fonction admettant, par rapport à chaque variable, la période ω, continue quand $x - y$ n'est pas une période, et telle que si

$$G(x, y) = \frac{A(x)}{x - y} + g(x, y),$$

$A(x)$ soit une fonction lipschitzienne d'exposant h et les dérivées de $g(x, y)$ existent et soient $O[|x - y|^{h-2}]$ quand x et y sont infiniment voisins. Soit encore

$$H(x, y) = \frac{B(x)}{x - y} + h(x, y)$$

une autre fonction remplissant les mêmes conditions. On peut prouver que l'intégrale principale de Cauchy,

$$\int G(x, a)\, H(a, y)\, da = F(x, y),$$

prise dans un intervalle d'amplitude ω, est $O[|x - y|^{h-1}]$ $(h < 1)$. De plus, si

$$\psi(a) = \int H(a, y)\, \varphi(y)\, dy, \qquad f(x) = \int G(x, a)\, \psi(a)\, da,$$

on aura [1]

$$f(x) = -\pi^2 A(x)\, B(x)\, \varphi(x) + \int F(x, y)\, \varphi(y)\, dy.$$

Ces résultats peuvent être complétés par d'autres relatifs à la composition d'un noyau à intégrale principale avec d'autres noyaux.

Considérons alors l'équation du type elliptique à deux variables

$$(1) \quad \sum_{\alpha,\beta} a_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2 u}{\partial x_\alpha\, \partial x_\beta} + \sum_\alpha b_\alpha \frac{\partial u}{\partial x_\alpha} + cu = 0 \qquad (\alpha, \beta = 1, 2;\ a_{1,2} = a_{2,1};\ a_{\alpha,\alpha} > 0),$$

---

[1] Pour des données holomorphes, ce résultat est dû à M. Bertrand (*Ann. Éc. Norm.*, **40**, 1923, p. 151 à 258), suivant une voie ouverte par Poincaré.

et un domaine D, limité par un ou plusieurs contours S remplissant les mêmes conditions de régularité que pour les problèmes de Dirichlet et de Neumann [1]. Transformons l'équation de façon que $c \leqq 0$ sur S; prolongeons les coefficients de façon que $c \leqq 0$ hors de D et que la solution élémentaire G(X, Y) [2] existe. Soient ϖ_1, ϖ_2 les cosinus directeurs de la normale extérieure à S. Donnons-nous sur S la condition

$$(2) \qquad \Theta(u) = h(t) \sum_{\alpha,\beta} \alpha_{\alpha,\beta} \varpi_\alpha \frac{\partial u}{\partial x_\beta} + \varphi(t) \frac{\partial u}{\partial t} + \psi(t) u = f(t),$$

h, φ, ψ, f étant des fonctions lipschitziennes du paramètre t des points de S; on suppose que h et φ ne s'annulent simultanément nulle part. Pour trouver u, introduisons les inconnues ρ et σ en posant

$$u = -\lambda \int^{\prime\prime} G(X, A)\, \rho(A)\, d(a_1, a_2) - 2\lambda \int_S G_2(X, A)\, \sigma(A)\, ds_A.$$

Le problème conduit à deux équations intégrales en ρ et σ où figure une intégrale principale; une itération donne un système de Fredholm. On voit alors, comme pour le problème de Neumann, que si, en remplaçant f par zéro, on n'a que la solution zéro, le problème donné a effectivement une solution. C'est notamment le cas si l'on a $c < 0$ dans tout D et $h \geqq 0$, $\psi > 0$ sur tout S [3]. Indirectement, cela s'applique au problème de Dirichlet, que l'on peut remplacer par un problème de la nature actuelle avec $h = 0$, $\varphi = \psi = 1$ [4].

---

[1] Ce dernier est nommé « problème de la chaleur » dans un Mémoire *Sur différentes questions relatives aux équations du type elliptique* (*Ann. École Normale*, **47**, 1930, p. 197 à 266); voir aussi *Ann. Éc. Norm.*, **46**, 1929, p. 131 à 245, Mémoire que nous désignerons par B, et où nous prendrons des notations; voir encore *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 352.

[2] B, p. 194, complété par le premier Mémoire visé ci-dessus.

[3] Ceci continue une remarque de M. Gevrey, relative au cas où $\varphi = 0$ (*J. de Math.*, **9**, 1930, p. 1 à 80, spécialement p. 74). Ces remarques permettent d'appliquer les méthodes alternées de Schwarz et de M. Picard aux questions actuelles.

[4] Pour m variables, ce résultat se démontre aussi directement, plus facilement que dans B, en s'appuyant sur ce que l'opération $\Theta(h = 1, \varphi = 0)$ appliquée à un potentiel de double couche $\int^{(m-1)} Z[G(X, A)]\sigma(A)\, dS_A$ donne le même résultat des deux côtés de la double couche. D'autres résultats sur les potentiels permettent de prendre un même exposant lipschitzien tout le long des approximations successives relatives au problème non linéaire de Dirichlet, ce qui simplifie sensiblement.

Pour aller plus loin, supposons que $h = 1$ et que φ admet une dérivée lipschitzienne ; posons, pour v quelconque,

$$Z(v) = \sum_{\alpha,\beta} \varpi_\alpha \frac{\partial(a_{\alpha,\beta} v)}{\partial x_\beta} - \varphi(t)\frac{\partial v}{\partial t} + \left[\psi(t) - \frac{d\varphi}{\partial t} - \sum_\alpha \varpi_\alpha b_\alpha\right] v;$$

enfin, faisons sur l'équation les mêmes hypothèses que pour le problème de Dirichlet. Nous pouvons substituer nos opérations Θ et Z actuelles à celles qui sont employées dans la solution du problème de Neumann et établir ainsi que chaque solution de notre problème est donnée par une solution et une seule du système de Fredholm obtenu plus haut. Si $f = 0$, le problème consistant à trouver les solutions de l'adjointe de (1) telles que $Z = 0$ sur S a le même nombre de solutions linéairement indépendantes que le problème donné.

Si S comprend plusieurs contours, on peut se donner sur les uns des conditions (2) et sur les autres des conditions de Dirichlet : la discussion revient encore à celle d'une équation de Fredholm.

Au cours de cette étude, des potentiels de doubles couches tangentielles (combinées avec des doubles couches conormales) s'introduisent pour résoudre le problème de Dirichlet.

ASTRONOMIE. — *Sur la détermination de l'orbite de Pluton.* Note [1] de M. Thadée Banachiewicz.

Les deux déterminations de l'orbite de Pluton, basées sur les observations de 1930, reposant sur les plus grands intervalles, sont celles de Flagstaff [2] et de Paris [3]. Toutes les deux conduisent à une ellipse très excentrique, parcourue par l'astre qui s'éloigne à présent de la Terre. Par contre les positions des années 1919-1927 indiquent [4] l'excentricité astéroïdale et l'approchement de l'astre. Il y existe donc une contradiction que nous nous proposons d'éclaircir.

En appliquant, dès la première approximation, la méthode des moindres carrés aux quatre positions de Pluton entre 1930 janvier 23 et mars 30, desquelles trois étaient utilisées par les astronomes à Flagstaff pour la détermination de l'orbite, nous en avons tiré l'excentricité à peu près parabolique

---

(1) Séance du 28 juillet 1930.

(2) *Flagstaff Observ. Circ.*, datée du premier mai 1930.

(3) *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1381.

(4) *Circ. Union Astr. Intern.*, nos **282**, **283**, **289**, **292**, **293**.

de même que l'éloignement de l'astre, en accord complet avec le résultat annoncé par M. Slipher. En calculant en outre l'erreur moyenne m de la vitesse radiale — laquelle nous donne l'excentricité — nous avons trouvé que cette erreur dépasse la composante radiale u_p de la vitesse parabolique. Il s'ensuit que l'orbite qu'on peut obtenir d'après les observations citées de Flagstaff est irréelle par rapport à l'excentricité et la position du périhélie. L'orbite y pouvait être véritable, mais ce ne serait que par hasard.

Dans ces calculs (et ceux, mentionnés ci-dessous, se rapportant à l'orbite de M. Stoyko) nous avons adopté $\pm 0'',60$ pour l'erreur moyenne d'une coordonnée observée de Pluton.

Malgré que l'arc décrit soit plus grand, une incertitude semblable affecte l'orbite déduite à Paris. Je trouve en effet, pour une orbite reposant sur trois positions 1930, janvier 23, mars 23, mai 17 :

$$m = \pm 0{,}8\, u_p,$$

de sorte que ces positions ne peuvent donner non plus ni l'excentricité ni les éléments qui en dérivent.

On serait sans doute incliné à conclure que l'arc observé, décrit jusqu'à présent par Pluton en 1930, soit insuffisant pour la connaissance de la nature de l'orbite, mais il n'en est rien. Prenons en effet 14 ascensions droites de Pluton et les équations qui s'en déduisent :

	Date 1930.	$\alpha_{1930,0}$ $7^h 15^m +$		$\times 10^{-1}$.	Résidu $v \times 10^{-1}$.
	d	s			
I.	23,227	236,37	$1\xi + 72{,}740z - 66{,}773m + 92{,}9u = +$	136332	− 6
II.	23,194	96,39	$1\xi + 27{,}038z - 35{,}806m + 16{,}0u = +$	44042	+26
III.	19,0	38,29	$1\xi + 5{,}219z - 12{,}0\ m + 0{,}6u = +$	5450	− 3
	21,5	35,40	$1\xi + 3{,}794z - 9{,}5\ m + 0{,}3u = +$	3517	+21
	23,141	33,85	$1\xi + 2{,}953z - 7{,}859m + 0{,}2u = +$	2477	−33
	23,5	33,51	$1\xi + 2{,}780z - 7{,}5\ m \quad 0{,}0u = +$	2248	− 6
	27,0	31,18	$1\xi + 1{,}280z - 4{,}0\ m \quad 0{,}0u = +$	686	+27
	30,138	30,29	$1\xi + 0{,}236z - 0{,}862m \quad 0{,}0u = +$	87	−13
	31,0	30,16	$1\xi + 0{,}0\ z + 0{,}0\ m \quad 0{,}0u =$	0	+22
IV.	3,5	30,68	$1\xi - 0{,}736z + 3{,}5\ m \quad 0{,}0u = +$	348	+ 3
	20,0	50,22	$1\xi + 0{,}607z + 20{,}0\ m - 2{,}7u = +$	13622	− 9
	29,0	72,44	$1\xi + 4{,}619z + 29{,}0\ m - 8{,}3u = +$	28814	+16
V.	17,5	141,58	$1\xi + 19{,}576z + 47{,}5\ m - 35{,}6u = +$	76452	+ 4
	27,0	187,75	$1\xi + 30{,}346z + 57{,}0\ m - 60{,}5u = +$	108454	− 8

Notations : ξ correction (en arc du grand cercle) de l'ascension droite $7^h 15^m 30^s,16$ 1930 mars 31,0, $z = 10^{-2}$: ρ_0, ρ_0 étant la distance de Pluton à la Terre 1930 mars 31,0, m composante de la vitesse de Pluton sur la direction des asc. droites croissantes à la même date, $100\, u\rho_0$ vitesse radiale propre (en un jour moyen).

La solution de ces équations par la méthode des moindres carrés donne (en unités de 0,0000001)

$$\xi = +22, \quad z = +2431,98, \quad m = +605,52, \quad u = -1,79; \quad \rho_0 = 41,119.$$

L'astre s'approchait de nous avec la vitesse $(0,26 \pm 0,07)u_p$, ce qui correspond à l'excentricité $e = 0,25 \pm 0,07$. Le surcroît du poids de la vitesse radiale est remarquable.

Les observations de Pluton de 1930 montrent donc d'une manière certaine, comme le confirment d'ailleurs les positions anciennes, que l'orbite de cet astre est une ellipse à l'excentricité des orbites astéroïdales ([1]) et que l'astre s'approche. C'est l'emploi d'une méthode spéciale, à l'aide de laquelle on peut faire intervenir d'une manière simple les coordonnées observées en un nombre quelconque, qui nous a permis d'établir ces faits.

Remarquons à la fin que les méthodes conduisant à une valeur illusoire de la vitesse radiale favorisent les grandes excentricités, c'est ce qui explique pourquoi l'on a rencontré souvent des excentricités même hyperboliques dans le calcul de l'orbite de Pluton.

ASTRONOMIE. — *Sur la planète transneptunienne Pluton.* Note ([2]) de M. **Benjamin Jekhowsky**, présentée par M. Bigourdan.

En reprenant le calcul de l'orbite de cette planète avec quatre observations espacées, notamment : Janvier 23, Février 23 (Flagstaff), Mars 21 (Bergedorf) et Mai 17 (lieu normal avec quatre observations, faites à Helwan), et en appliquant la méthode Lagrange-Andoyer ([3]), j'ai déduit les deux systèmes d'éléments suivants, rapportés à l'équinoxe et à l'écliptique 1930,0.

Époque 1930, *Mars* 20,937243 T. U.

M.	ω.	Ω.	*i*.	*e*.	log *a*.	μ.
3° 6′2″,6	261°30′40″,0	109°20′34″,3	17°35′ 8″,3	0,91741	2,358251	1″,02956
2°33′3″,6	261°36′14″,0	109°20′34″,2	17°35′18″,5	0,92753	2,412773	0″,85280

En comparant ces éléments à ceux obtenus par M. J. Miller ([4]) ou par

([1]) J'avais annoncé ce résultat par télégramme du 23 mai 1930 aux Observatoires de Paris, d'Uccle, d'Harvard et au Bureau de Copenhague (voir *Circ. U. A. I.*, n° 283).

([2]) Séance du 28 juillet 1930.

([3]) B. Jekhowsky, *Journal des Observateurs*, 8, 1, 1925, p. 1 et suiv.

([4]) *Circular Observation Lowell Observatory*, 1er mai 1930, p. 1.

M. Stoyko ([1]) et en remarquant leur ressemblance, on peut conclure que, comme dans les systèmes d'éléments donnés par les auteurs cités, sauf l'excentricité et le demi-grand axe de l'orbite, les autres éléments sont assez bien déterminés.

Je trouve aussi comme valeurs de la distance de l'astre au Soleil, ainsi que comme valeurs du paramètre dans les deux cas :

$$r = 41,3420; \qquad r = 41,3435;$$
$$p = 36,133; \qquad p = 36,138,$$

valeurs qu'il ne faut pas songer pouvoir obtenir mieux avec les observations de l'année 1930.

La valeur de l'excentricité e et, par conséquent, la valeur du demi grand axe a de l'orbite calculée paraissent être trop grandes et ceci est justifié par les nombres que l'on obtient pour a chaque fois que l'on se propose de déterminer une orbite circulaire, en prenant comme base de calcul des observations plus espacées.

En déterminant plusieurs orbites circulaires de cette planète, je trouve comme valeurs de $a = r$, des nombres qui varient entre 35,7 et 44,3.

Dans ma précédente Note ([2]), j'ai remarqué qu'en élargissant les intervalles qui séparent les observations, l'orbite de cette planète s'approchera de celle que j'ai déterminée en premier lieu ([2]); et en effet les calculs de l'orbite par MM. Bower et Whipple ([3]) ainsi que ceux de MM. Nicholson et Mayale ([4]) qui donnent comme valeur de l'excentricité $e = 0,26$ et comme valeur du demi grand avec $a = 39,6$, justifièrent ma première conclusion.

Mais si cela est ainsi, la planète Pluton est bien la planète transneptunienne envisagée par les recherches de P. Lowell ([5]) ou au moins la première entre plusieurs comme l'envisageait Lau ([6]).

([1]) *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1379.

([2]) *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1049.

([3]) *Circulaires de Copenhague*, n° **293**, et H. A. C., n° **136**.

([4]) *Ibid.*, n° **289**.

([5]) *Mem. Lowell Obs.*, I, n° **1**, p. 1 et suiv.

([6]) *Sur la question des planètes transneptuniennes* (*Bull. Astr.*, **20**, p. 251). — Pickering, *Harvard Ann.*, **82**, p. 49-59.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Amorçage des génératrices de basse tension.* Note [1] de M. **Maurice Robert**, présentée par M. Paul Janet.

On sait que l'on prend en général pour point de fonctionnement à vide d'une génératrice le point de rencontre de la caractéristique des inducteurs avec la caractéristique à vide. Cette considération, suffisante dans le cas de machines à tension courante (100 à 600 volts), ne l'est plus lorsqu'on a affaire à des machines dont la tension normale est inférieure à 20 volts (excitatrice, machine d'électrolyse, etc.). On constate en effet les phénomènes suivants :

1° La machine, bien que possédant un point de fonctionnement, ne s'amorce pas à vide;

2° Si l'on réunit les bornes de la génératrice à une source auxiliaire, la machine s'amorce, la source auxiliaire peut être alors retirée;

3° La machine non amorcée n'a pas une tension aux bornes nulle. Cette tension diminue d'ailleurs lorsque la résistance du circuit d'excitation diminue.

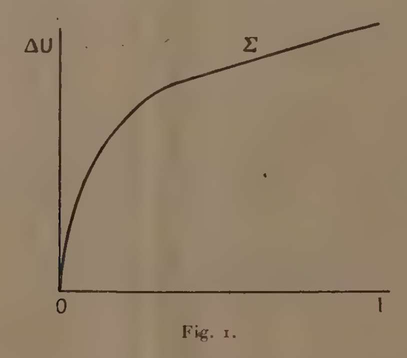


Fig. 1.

Il y a donc dans l'amorçage un phénomène qu'il s'agit d'expliquer.

Un dispositif spécial permettant de compenser rigoureusement le rémanent et la réaction d'induit nous a permis d'étudier l'allure de la chute de tension totale dans l'induit pour de faibles densités de courant aux balais. La courbe obtenue Σ avait l'allure de la figure 1.

Ceci étant, des ordonnées de la caractéristique à vide S (*fig.* 2), retranchons les ordonnées correspondantes de la courbe Σ de la figure 1. Nous

(1) Séance du 16 juillet 1930.

obtenons la courbe G présentant un point d'inflexion. Le ou les points de rencontre de cette courbe avec la caractéristique des inducteurs correspondent à des points de fonctionnement. Dès lors les deux cas peuvent se présenter :

1° Comme dans la figure 2, la caractéristique des inducteurs rencontre la courbe G en un seul point A. Tous les points de la courbe G d'abscisse

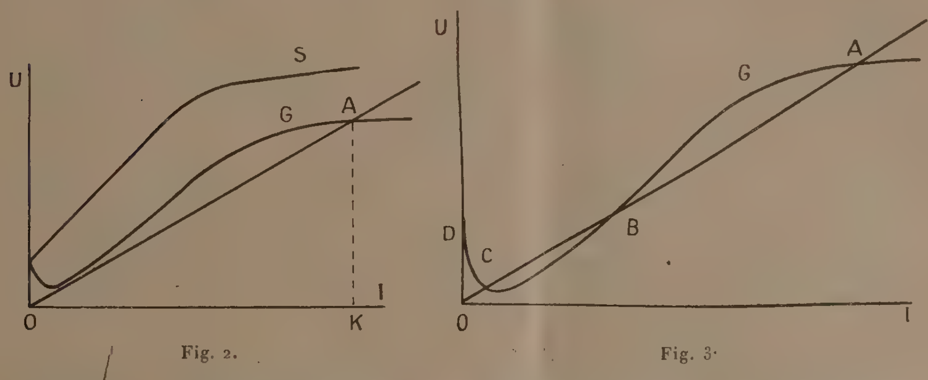


Fig. 2. Fig. 3.

inférieure à OK se trouvant au-dessus de la caractéristique des inducteurs, il est facile de voir que le point A sera stable et sera atteint automatiquement ;

2° La caractéristique des inducteurs rencontre la courbe G en trois points C B A (*fig.* 3). On démontre aisément que les points C et A sont stables; seul le point B est instable. Dans la partie D C la courbe G étant au-dessus de la caractéristique des inducteurs, le courant $I = J$ dans l'inducteur et l'induit tend à augmenter. Si donc la machine tournant à sa vitesse normale, nous réunissions les inducteurs aux balais, la machine atteindra automatiquement le point de fonctionnement C mais ne pourra le dépasser. Nous aurons donc aux bornes de la machine une tension non nulle mais très faible par rapport à la tension normale. Enfin si, à l'aide d'une source auxiliaire, nous dépassons le point B, la courbe G se trouvant à nouveau au-dessus de la caractéristique des inducteurs, nous atteindrons automatiquement le point A et la machine fonctionnera normalement.

Si maintenant nous supposons que la génératrice n'est plus à vide mais fermée sur un circuit de résistance déterminée, la théorie est encore applicable en faisant au préalable un simple changement d'échelle de la courbe Σ de la figure 1.

Si, pour une machine de basse tension que l'on calcule, on se donne la

qualité des charbons employés et la résistance du circuit extérieur, il est toujours possible en appliquant la théorie précédente et en traçant les courbes indiquées de prévoir si la machine s'amorcera ou ne s'amorcera pas et dans ce dernier cas de voir ce qu'il est nécessaire de modifier pour obtenir un amorçage correct.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence du revenu sur la dilatation et la dureté des alliages aluminium-silicium trempés.* Note de MM. **Pierre Chevenard** et **Albert Portevin**, transmise par M. Henry Le Chatelier.

Dans une Note récente, MM. Léon Guillet et Marcel Ballay [1] ont mis en évidence l'influence du revenu sur la résistivité et sur la résistance au cisaillement des alliages aluminium-silicium trempés : lorsque la température de revenu s'élève, la résistivité commence par diminuer, puis augmente de nouveau à partir de 350°; des revenus effectués entre 150 et 200° font croître nettement la résistance au cisaillement.

Il nous paraît intéressant de signaler, à cette occasion, les conclusions concordantes fournies par l'étude dilatométrique des mêmes alliages trempés. Cette étude a été entreprise pour rechercher si le silicium, toujours présent dans les alliages d'aluminium industriels, n'était pas cause de la contraction observée lors du revenu à basse température des alliages aluminium-cuivre trempés; comme nous l'avons signalé [2], cette contraction traduit une réaction inconnue, distincte de la précipitation du composé Al^2Cu.

Les alliages aluminium-silicium, préalablement trempés à 525°, ont été étudiés au dilatomètre différentiel par la méthode des revenus isothermes, déjà utilisée pour les alliages aluminium-cuivre. La température de revenu visée est atteinte à la vitesse de 250° par heure, et maintenue constante à quelques degrés près, pendant huit heures, au moyen d'un régulateur automatique. Pour chaque température de revenu θ_r, les résultats du cycle thermique sont caractérisés par :

1° *La diminution de la dilatabilité à* 20° : $\delta\alpha_{20}$. — La solution solide alumi-

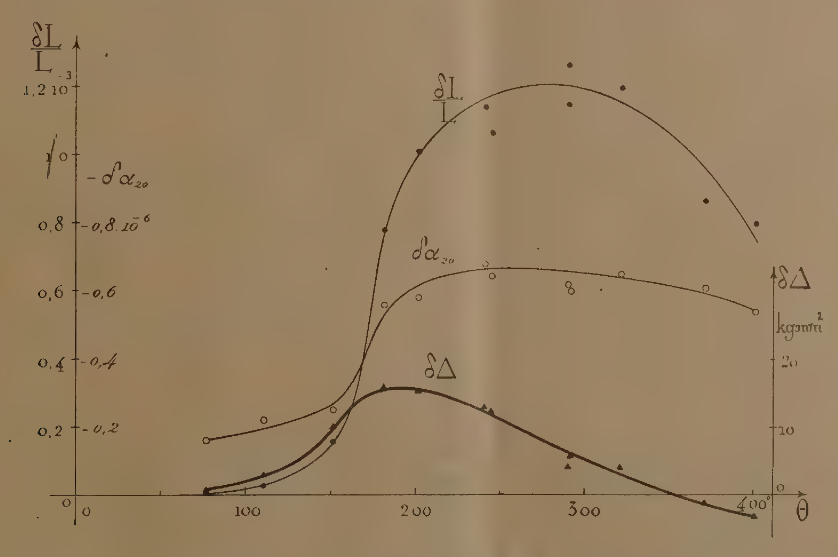
---

([1]) L. Guillet et M. Ballay, *Influence du revenu sur la résistivité et la résistance au cisaillement des alliages aluminium-silicium trempés* (*Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1473).

([2]) P. Chevenard et A. Portevin, *Causes de la variation de volume accompagnant le durcissement des alliages légers d'aluminium* (*Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 144).

nium-silicium, obtenue par hypertrempe, possède à peu près la dilatabilité de l'aluminium; mais le silicium étant beaucoup moins dilatable, sa précipitation par revenu entraîne une diminution du coefficient vrai de l'alliage. Comme la dilatabilité des agrégats obéit presque à la loi des mélanges, $\delta\alpha_{20}$ est quasi proportionnel à la quantité de silicium précipité et mesure, par conséquent, l'intensité de la réaction.

2° *L'accroissement de longueur de l'éprouvette* $\frac{\delta L}{L}$. — D'après les courbes dilatation-température, la dissolution du silicium s'accompagne d'une contraction; inversement, la précipitation détermine une expansion, dont l'amplitude croît avec la quantité de silicium libérée de la solution solide. Ce changement de longueur s'opère, partie pendant la chauffe, partie pendant la période isotherme du revenu.



3° Le gain de dureté Brinell $\delta\Delta$ (bille de $1^{mm},59$ de diamètre, effort de 10^{kg}).

Les courbes de la figure ci-dessus représentent, en fonction de la température θ_r, la variation de $\delta\alpha_{20}$, $\frac{\delta L}{L}$ et $\delta\Delta$ [1] pour un alliage à 0,94 p. 100 Si.

Au-dessous de 100°, la précipitation du silicium est très lente et les effets

[1] Afin de faciliter les comparaisons, on a compté positivement l'écart $\delta\alpha_{20}$ de manière à placer les trois courbes au-dessus de l'axe des abscisses.

d'un revenu de huit heures sont à peine sensibles. Puis la réaction s'accélère, les trois courbes s'élèvent en même temps et atteignent un maximum. Ce maximum est à l'aplomb de 275° pour les deux premières. Il est très aplati pour la courbe $\delta\alpha_{20}$; mais la chute plus rapide de la courbe $\frac{\partial L}{L}$ s'explique par une légère déformation visqueuse des éprouvettes au cours du revenu isotherme. Entre 200 et 350°, un revenu de huit heures suffit donc à précipiter la totalité du silicium. Au delà de 350°, la mise en solution recommence. Ces conclusions sont en accord avec celles des mesures de résistivité effectuées par MM. Léon Guillet et Marcel Ballay.

De même, la dureté est nettement accrue par revenu entre 150 et 200°, résultat en accord avec celui qui concerne la résistance au cisaillement. On note que la courbe du gain de dureté $\delta\Delta$ atteint son maximum à température plus basse que les deux autres courbes; ce résultat est parfaitement conforme à la théorie de la trempe structurale, car le durcissement dépend à la fois de la quantité de silicium précipité et de la finesse de structure, finesse qui diminue quand la température de revenu s'élève.

Par contre, le silicium, en tant que composant indépendant, ne paraît pas responsable de la contraction par revenu à basse température, observée dans les alliages aluminium-cuivre; ce phénomène est encore inexpliqué.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la mesure des tensions de vapeur des solutions aqueuses de quelques sels hydratés.* Note [1] de M. **J. Perreu**, présentée par M. C. Matignon.

L'étude expérimentale de l'équation différentielle de solubilité de M. H. Le Chatelier, dans le cas des sels hydratés, nécessite la connaissance du coefficient i, au voisinage de la saturation et à la température considérée. Ce coefficient est lié à la concentration moléculaire c en eau, et à la tension de vapeur p de la solution saturée, par la formule

(A) $$\frac{dp}{p} = \frac{i\,dc}{c}$$

qui donne

(B) $$i = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log c_1 - \log c_2}.$$

[1] Séance du 16 juillet 1930.

Pour déterminer i pour un sel donné, il suffit, par suite, de mesurer la tension de vapeur de deux solutions de ce sel de concentrations différentes, voisines de la saturation et d'appliquer ensuite l'équation (B).

Ces mesures de tension de vapeur ont été effectuées, pour des solutions d'hyposulfite de soude à 5^{mol} d'eau, aux températures de 20°C. et 27°C., de sulfate de soude à 10^{mol} d'eau à 30°C., et enfin de chlorure manganeux à 4^{mol} d'eau à 20°C.

J'ai employé à cet effet une méthode statique donnant la différence de tension entre l'eau et la solution considérée, qui a été utilisée et décrite par M. Mondain-Monval en 1924 [1]. Le dispositif expérimental est constitué par un tensimètre différentiel formé d'un tube en U en pyrex, à larges branches verticales réunies par une tubulure horizontale et surmontées de deux tubes capillaires en S, munis d'un robinet et terminés par un petit entonnoir. Ce tensimètre placé dans un thermostat est relié à une cuvette à mercure pouvant coulisser sur un support vertical. Le tensimètre étant plein de mercure, on introduit dans les deux branches l'eau et la solution à étudier après les avoir convenablement purgées d'air par une longue ébullition.

La température du thermostat est réglée à l'aide d'une lampe électrique à filament de carbone commandée par un régulateur à mercure et un relai électromagnétique Grammont. L'agitation est réalisée avec l'air comprimé fourni par une pompe soufflante. Les oscillations de température sont inférieures à $\frac{1}{20}$ de degré.

Un cathétomètre avec vernier au $\frac{1}{20}$ de millimètre permet d'effectuer les lectures des niveaux dans les deux branches du tensimètre. Les densités des solutions employées, qu'il est nécessaire de connaître pour faire les corrections de niveau, sont mesurées au picnomètre.

Voici les résultats obtenus dans mes expériences (p représentant le poids de sel hydraté contenu dans 100^g d'eau libre, c le nombre de molécules d'eau libre contenues dans une molécule de mélange) :

---

(1) MONDAIN-MONVAL, *Thèse*, Paris, 1924.

Hyposulfite de soude.

Concentrations des solutions pour 100.	Expériences à 20° C. Moyennes des différences de tension avec l'eau.	Tensions.	Expériences à 27° C. Moyennes des différences de tension avec l'eau.	Tensions.	Concentrations moléculaires c en eau libre.
	mm	mm	mm	mm	
75.....	1,79	15,72	2,56	24,09	0,9383
100.....	2,30	15,07	3,33	23,32	0,9421
120.....	2,87	14,64	3,95	22,70	0,9198
140.....	3,31	14,20	4,68	21,97	0,9077
160.....	3,66	13,85	5,22	21,43	0,8973
175.....	3,96	13,55	"	"	0,8873
180.....	"	"	5,83	20,82	0,8844
200.....	"	"	6,35	20,30	0,8732
220.....	"	"	6,85	19,80	0,8623

Par suite, au voisinage de la saturation, on obtient

$$i_{20°} = \frac{\log 13,55 - \log 13,85}{\log 0,8873 - \log 0,8973} = 1,95, \qquad i_{27°} = \frac{\log 19,80 - \log 20,30}{\log 0,8623 - \log 0,8732} = 1,98.$$

Sulfate de soude (mesures à 30° C.).

Concentrations des solutions.	Différences moyennes des tensions avec l'eau.	Tensions.	Concentrations moléculaires en eau libre (c).
pour 100	mm	mm	
100..........	2,1	29,61	0,9477
125..........	2,52	29,19	0,93469
150..........	2,95	28,76	0,9226
170..........	3,28	28,43	0,9132

Au voisinage de la saturation,

$$i_{30°} = \frac{\log 28,43 - \log 28,76}{\log 0,9132 - \log 0,9226} = 1,12.$$

Chlorure manganeux (mesures à 20° C.).

Concentrations des solutions.	Différences moyennes des tensions avec l'eau.	Tensions.	c.
pour 100	mm	mm	
75..........	3,66	13,85	0,9361
100..........	4,60	12,91	0,9166
125..........	5,38	12,14	0,8979
150..........	6,07	11,44	0,8799
170..........	6,53	10,98	0,8661
190..........	6,93	10,58	0,8526

D'où

$$i = \frac{\log 10,58 - \log 10,98}{\log 0,8526 - \log 0,8661} = 2,36.$$

Dans ces mesures, et surtout pour les solutions très concentrées, les écarts extrêmes des différences de tensions avec l'eau sont généralement inférieurs au $\frac{1}{10}$ de millimètre de mercure.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Solubilités de quelques acides benzoïques substitués dans les carbures benzéniques chlorés.* Note ([1]) de M. **Chapas**, présentée par M. C. Matignon.

Les résultats suivants sont relatifs aux systèmes comportant comme constituant liquide l'un des corps : chlorobenzène, *o*-chlorotoluène, *p*-chlorotoluène, chlorure de benzyle, et comme corps de fond, l'un des acides : benzoïque, *o*-toluique, *m*-toluique, *p*-toluique, *o*-chlorobenzoïque, *m*-chlorobenzoïque ([2]). Les équilibres ont été étudiés entre 0° et 35° ; la composition de la phase liquide a été déterminée par extraction de l'acide au moyen d'une lessive alcaline titrée et dosage de l'excès d'alcali au moyen d'une solution chlorhydrique étalonnée.

Résultats. — La solubilité d'un acide est toujours exprimée par le nombre γ de ses molécules contenues dans 100 molécules de la solution saturée.

Acide benzoïque dissous dans :

1° Chlorobenzène......	$t=0$, $\gamma=3,42$;	$t=14,2$, $\gamma=5,83$;	$t=31,8$, $\gamma=11,12$
2° *o*-Chlorotoluène.....	$t=0$, $\gamma=3,45$;	$t=14,5$, $\gamma=5,89$;	$t=31,9$, $\gamma=11,05$
3° *p*-Chlorotoluène.....	— —	$t=12,5$, $\gamma=5,41$;	$t=32,0$, $\gamma=10,92$
4° Chlorure de benzyle.	— —	$t=17,4$, $\gamma=5,39$;	— —

Acide o-toluique dissous dans :

1° Chlorobenzène......	$t=0$, $\gamma=3,12$;	$t=14,1$, $\gamma=6,19$;	$t=31,8$, $\gamma=12,73$
2° *o*-Chlorotoluène.....	$t=0$, $\gamma=3,16$;	$t=14,5$, $\gamma=6,24$;	$t=31,9$, $\gamma=13,40$
3° *p*-Chlorotoluène.....	— —	$t=14,1$, $\gamma=6,15$;	$t=31,8$, $\gamma=13,1$

Acide m-toluique dissous dans :

1° Chlorobenzène......	$t=0$, $\gamma=3,97$;	$t=14,1$, $\gamma=7,07$;	$t=31,9$, $\gamma=14,07$
2° *o*-Chlorotoluène.....	$t=0$, $\gamma=3,95$;	$t=14,0$, $\gamma=6,88$;	$t=31,9$, $\gamma=13,61$
3° *p*-Chlorotoluène.....	— —	$t=14,1$, $\gamma=7,05$;	$t=31,7$, $\gamma=13,72$

([1]) Séance du 16 juillet 1930.

([2]) Les solubilités de l'acide salicylique dans les mêmes solvants ont été aussi mesurées ; elles ne seront publiées que lorsque les mesures pour les 2 isomères seront terminées.

Acide p-toluique dissous dans :

1° Chlorobenzène......	–	–	– –	$t=31,8$, $\gamma=1,76$
2° *o*-Chlorotoluène.....	–	–	– –	$t=32,0$, $\gamma=1,70$
3° *p*-Chlorotoluène.....	–	–	$t=14,1$, $\gamma=0,81$;	$t=32,0$, $\gamma=1,74$

Acide o-chlorobenzoïque dissous dans :

1° Chlorobenzène......	–	–	$t=14,0$, $\gamma=0,92$;	$t=32,2$, $\gamma=2,09$
2° *o*-Chlorotoluène.....	–	–	$t=18,4$, $\gamma=1,04$;	$t=32,0$, $\gamma=1,96$
3° *p*-Chlorotoluène.....	–	–	$t=19,4$, $\gamma=1,11$;	$t=32,2$, $\gamma=1,97$

Acide m-chlorobenzoïque dissous dans :

1° Chlorobenzène......	–	–	– –	$t=32,2$, $\gamma=1,38$
2° *o*-Chlorotoluène.....	–	–	– –	$t=32,5$, $\gamma=1,56$
3° *m*-Chlorotoluène....	–	–	$t=19,4$, $\gamma=0,83$;	$t=32,5$, $\gamma=1,55$

Pour les systèmes dont on a déterminé l'équilibre à deux températures au moins, les points figuratifs ont été porté sur un diagramme en coordonnées $x=\frac{1}{T}$, $y=\log\gamma$. Ces points appartiennent à une ligne peu différente d'une droite passant par le point de coordonnées correspondant à la température de fusion de l'acide et à $\gamma=100$ pour 100. Dans ces conditions la solubilité de l'acide dans le solvant semble donc illimitée, les deux constituants sont parfaitement miscibles.

On remarque que l'acide benzoïque possède la même solubilité dans le chlorobenzène et dans les deux chlorotoluènes. A l'approximation de la méthode, les huit points fournis par l'expérience se placent sur une courbe unique, même lorsqu'on la construit sur un diagramme à grande échelle. Dans le chlorure de benzyle, la solubilité est nettement inférieure à celle trouvée dans les trois solvants précédents ; elle est aussi plus faible que dans le toluène et dans les trois xylènes. Le chlorure de benzyle se différencie d'une manière frappante de ses isomères chlorés dans le noyau.

Pour les acides *o*-toluique et *m*-toluique, l'égalité des pouvoirs dissolvants des trois solvants chlorés dans le noyau n'est qu'approchée. La différence des solubilités d'un même acide dans deux solvants augmente avec la température et elle est très appréciable vers 32°. L'*o*-chlorotoluène se sépare franchement du chlorobenzène et du *p*-chlorotoluène ; mais, tandis que la solubilité de l'acide *o*-toluique y est maxima, celle de l'acide *m*-toluique y prend les valeurs les plus petites. Si l'on fait abstraction de ces différences, on conclut que, dans l'intervalle de température étudiée, l'acide *m*-toluique présente une solubilité supérieure à celle de l'isomère *o* ; mais la représenta-

tion graphique laisse prévoir que cet ordre sera renversé entre 50° et 60°. L'acide *p*-toluique est bien moins soluble que les précédents; ce fait doit être rapproché de son point de fusion élevé (179°) et il est conforme à la règle énoncée par Carnelley et Thomson, suivant laquelle l'ordre des solubilités pour un groupe de substances isomères est le même que l'ordre des fusibilités.

Cette règle s'applique encore aux acides chlorobenzoïques *o*(fus. = 138°,9) et *m*(fus. = 154°,8). En outre, la courbe de solubilité du premier est sensiblement la même dans les trois solvants. Pour l'acide *m*-chlorobenzoïque, on remarquera que les solubilités dans les deux chlorotoluènes sont égales, tandis que le chlorobenzène se révèle comme un plus médiocre solvant.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage de l'oxygène dans l'eau de mer.* Note (1) de M. **Maurice Nicloux**, présentée par M. A. Desgrez.

Le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau de différentes origines, dans l'eau de mer en particulier, a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux et les méthodes ordinairement employées, je citerai notamment celle de Albert Lévy et Marboutin (2) et celle de Winkler (3), fournissent des résultats satisfaisants à tous égards à la condition, toutefois, d'opérer sur 100 ou 150$^{cm^3}$.

Il n'y aurait donc pas lieu de revenir sur ce problème dont l'intérêt n'a échappé ni aux biologistes, ni aux physiologistes (4), si l'analyse, chaque jour plus poussée, des variations du milieu marin et des échanges chez les êtres, animaux ou végétaux, qui y vivent, ne demandait la mise en œuvre de techniques analytiques de plus en plus fines, s'adressant, si faire se peut, à des quantités de plus en plus faibles de substance. En ce qui concerne, en particulier, l'oxygène dissous dans l'eau de mer, il est de toute évidence que l'étude des importants problèmes biologiques qui exigent, à leur base, la détermination de cette donnée capitale, devrait, dans certains cas, ne mettre en jeu que des volumes très faibles d'eau de mer : 25, 10, voire 5$^{cm^3}$.

---

(1) Séance du 28 juillet 1930.

(2) Albert Lévy et F. Marboutin, *Comptes rendus*, 124, 1897, p. 959.

(3) L. Winkler, *Zeit. für anal. Ch.*, 40, 1901, p. 523.

(4) Voir sur ce point R. Legendre, *La concentration en ions hydrogène de l'eau de mer*, 1 volume in-8°, 291 pages, 31 figures (Les Presses universitaires de France, Paris, 1925).

C'est ce problème qui a attiré mon attention. J'en apporte aujourd'hui une solution; elle est essentiellement du domaine de la microanalyse dont la diffusion a été l'objet de mes constants efforts depuis plus de dix ans.

L'eau de mer sur laquelle ont porté mes essais est une eau de mer littorale, recueillie à Concarneau, dans la baie, par les soins du Laboratoire Maritime du Collège de France.

La méthode employée est celle de Winkler, modifiée comme il suit.

On emploie un tube de verre ayant la forme d'un Y renversé (⅄), d'un volume de 5, 10,20 ou 40^{cm^3} suivant la quantité d'eau de mer dont on dispose. Ce tube est exactement jaugé par un trait marqué à une dizaine de millimètres du bord. On remplit ce tube de l'eau à analyser.

Dans l'une des deux branches descendantes, où se trouve déjà une bille de verre, on introduit au moyen d'un tube long, très effilé, $0^{cm^3},1$ à $0^{cm^3},6$ (1) d'une solution de potasse iodurée (KOH pure 18^g, KI 5^g, H^2O q. s. pour 100^{cm^3}); dans l'autre branche, et par le même moyen, $0^{cm^3},05$ à $0^{cm^3},4$ (1) d'une solution de sulfate de manganèse à 30 pour 100.

On ferme le tube avec un bouchon de caoutchouc à un trou traversé par un tube semi-capillaire; on enfonce ce bouchon qui chasse l'air à travers le tube jusqu'à ce qu'il affleure exactement au trait marqué. On ferme l'extrémité du tube semi-capillaire avec le doigt et l'on incline le tube à deux branches de façon à faire passer, par un mouvement de va-et-vient, la bille de verre de l'une des branches dans l'autre. On provoque ainsi le mélange des deux réactifs au sein de l'eau à analyser. Il se forme d'abord de l'oxyde manganeux hydraté dont une partie, au contact de l'oxygène dissous, donne l'hydrate d'un oxyde supérieur $Mn(OH)^3$. Après quelques instants on acidifie le milieu. Pour cela, on adapte au tube semi-capillaire un très petit tube à entonnoir dans lequel on verse $0^{cm^3},2$ à $0^{cm^3},4$ d'acide phosphorique à 60° Bé. En raison de sa densité, cet acide pénètre dans le tube, les hydrates se dissolvent, le milieu s'éclaircit et de l'iode prend naissance (2), communiquant au liquide une couleur jaune plus ou moins forte. On titre finalement par l'hyposulfite de soude N/100 (ou N/200 lorsqu'on opère sur 5^{cm^3} d'eau) en présence d'amidon comme indicateur. 1^{cm^3} de la solution d'hyposulfite de soude N/100 correspond à $0^{mg},08$ d'oxygène.

Toutes les opérations sont conduites selon les techniques de la microanalyse. Les burettes, notamment, doivent permettre de lire le centième de centimètre cube et les gouttes qu'elles livrent ne doivent pas dépasser $0,01^{cm^3}$ à $0,012^{cm^3}$. Le virage final est obtenu, lorsqu'on opère sur 20^{cm^3} d'eau de mer, avec $0,01^{cm^3}$ d'hyposulfite de soude N/100; si l'on prend 5^{cm^3} d'eau de mer, le même virage est obtenu avec $0,01^{cm^3}$ d'hypo-

---

(1) Le minimum si l'on opère sur 5^{cm^3}, le maximum si l'on opère sur 40 ou 50^{cm^3}, des quantités intermédiaires pour 10^{cm^3} et 20^{cm^3}.

(2) En quantité exactement correspondante à l'oxygène dissous du fait de l'oxydation de l'iodure de potassium par $Mn(OH)^3$: un atome-gramme d'iode (127) correspondant à 8^g d'oxygène.

sulfite de soude N/200 : ces volumes correspondent respectivement à 0,0008 et 0,0004^{mg} d'oxygène. Telle est l'erreur absolue. L'erreur relative ne dépasse pas 0,5 pour 100 lorsqu'on opère sur 40$^{cm^3}$, 1 pour 100 sur 20$^{cm^3}$, 2 pour 100 sur 5$^{cm^3}$.

Les résultats de l'analyse concordent, comme je m'en suis assuré, avec ceux obtenus en extrayant les gaz par la pompe à mercure et en soumettant ceux-ci à l'analyse eudiométrique.

Spécialement étudiée pour l'eau de mer (1), cette méthode nous a donné également d'excellents résultats pour l'eau douce. Elle est simple, rapide, exacte, ne nécessite qu'un appareillage très réduit et se prête remarquablement au travail en série. Elle pourra, pensons-nous, à ces différents titres, rendre d'utiles services en océanographie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'ammoniaque et de la diméthylamine sur quelques oxydes d'éthylène de l'allylbenzène, du phénylcyclohexène et de leurs homologues.* Note de Mlle **Jeanne Lévy** et M. **J. Sfiras**, présentée par M. A. Béhal.

L'action de l'ammoniaque et des amines sur les oxydes d'éthylène a déjà suscité de nombreux travaux (2) qui ont eu pour objet soit de déterminer la nature des produits formés, soit d'étudier le mécanisme réactionnel, soit enfin de préparer de nouveaux amino-alcools susceptibles d'applications thérapeutiques notamment comme anesthésiques locaux. Nous avons entrepris une étude analogue concernant l'action de NH^3 et $NH(CH^3)^2$ sur quelques oxydes d'éthylène dérivés de l'allylbenzène ou du phénylcyclohexène, non seulement en vue de préparer de nouveaux amino-alcools doués des propriétés anesthésiques locales, mais encore dans le but d'examiner les aptitudes réactionnelles de ces oxydes d'éthylène en fonction de leur stabilité à la chaleur.

En ce qui concerne l'action de la diméthylamine nous avons dans tous les cas, obtenu des amino-alcools à fonction amine tertiaire dont les dérivés benzoylés sont doués de propriétés anesthésiques locales.

---

(1) Tous les détails techniques paraîtront dans un Mémoire qui sera publié dans un autre Recueil.

(2) Wurtz, *Ann. de Chimie et de Phys.*, 3e série, **69**, 1863, p. 381. — Knorr, *Berichte der deuts. chem. Gesel.*, **32**, 1899, p. 729. — Krassouski, *Comptes rendus*, **146**, 1908, p. 236. — Krassouski et Duda, *Journ. Soc. Chimie russe*, **40**, 1908, p. 166-174; *Journ. Prakt. Chim.*, 2e série, **77**, 1908, p. 84. — Fourneau, *Journal de Pharm. et de Chim.*, 7e série, **2**, 1910, p. 117.

Quant à l'action de l'ammoniaque, elle fournit, non seulement un amino-alcool à fonction amine primaire, mais encore, comme l'avait observé Wurtz, des amino-alcools à fonction amine secondaire ou tertiaire. Nous avons pu suivant les cas, isoler tantôt celle de ces substances qui se trouvait être formée d'une manière prépondérante, tantôt séparer les trois substances formées simultanément.

D'une façon générale, nous avons constaté que les oxydes de formule générale $C^6H^5-(CH^2)^n-\overline{CH-O-CH^2}$ réagissent à froid sur la diméthylamine et sur l'ammoniaque tandis que les oxydes de phénylcyclohexène et phényl-1-méthyl-4-cyclohexène ne réagissent sur ces substances qu'au-dessus de 100°. Si nous comparons maintenant d'une part la stabilité de ces oxydes à la chaleur [1] et d'autre part les conditions d'obtention des amino-alcools obtenus, nous pouvons conclure que la réactivité de ces oxydes d'éthylène vis-à-vis de l'ammoniaque et de la diméthylamine varie en fonction inverse de leur stabilité.

1° Oxyde d'allylbenzène. — *a. Action de la diméthylamine.* — On isole dans cette réaction le diméthylamino-3-phényl-1-propanol-2 [2]. ($Éb_{22}=140°$, chlorhydrate, F. 95°, chlorhydrate du benzoylé, F. 155-156°).

b. Action de l'ammoniaque. — Nous avons isolé avec un rendement de 7 pour 100 le diphényl-1-propanol-2-amine ($(C^6H^5-CH^2-CHOH-CH^2)^2NH$, dont le chlorhydrate fond à 140° et avec un rendement de 48 pour 100 le tri(phényl-propanol-2) amine dont le chlorhydrate peu soluble dans l'eau est fusible à 160-161°. Ces deux bases sont des liquides épais et visqueux qui se décomposent quand on les distille.

2° Oxyde de phényl-1-butène-3. — *a. Action de la diméthylamine* [3]. — Dans cette réaction on isole le diméthylamino-4-phényl-1-butanol-3 qui distille à 145° sous 14^{mm}, chlorhydrate 60°; chlorhydrate du benzoylé, F. 155°.

b. Action de l'ammoniaque. — Nous avons pu isoler des traces de phényl-1-butanol-3-amine-4 dont le chlorhydrate très hygroscopique est visqueux, le di(phényl-1-butanol-3)amine avec un rendement de 1 pour 100 dont le chlorhydrate fond à 137-139° et le tri(phényl-1-butanol-3)amine dont le chlorhydrate fond à 139°.

3° Oxyde de phényl-1-pentène-4. — *a. Action de la diméthylamine* [4]. — Le diméthylamino-5-phényl-1-pentanol-4 qui se forme dans cette réaction distille à 155-158° sous 13^{mm}. (Chlorhydrate, F. 75-76°, chlorhydrate du benzoylé, F. 136°).

b. Action de l'ammoniaque. — Nous n'avons pu isoler dans cette réaction avec un

---

(1) Jeanne Lévy et J. Sfiras, *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 1335, et **187**, 1928, p. 45.

(2) Fourneau, *Journ. Chimie et Pharmacie*, **20**, 1904, p. 489.

(3) Braun et Munch, *Ber. der deuts. chem. Gesel.*, **69**, 1926, p. 1941.

(4) Braun et Munch, *loc. cit.*

rendement de 23 pour 100 que le tri(phényl-1-pentanol-4)amine dont le chlorhydrate fond à 148°.

4° Oxyde de phényl-1-hexène-5. — *a. Action de la diméthylamine.* — Le diméthyl-amino-6-phényl-1-hexanol-5 distille à 171° sous 17^{mm}. (Chlorhydrate, F. 104, iodométhylate, F. 143; chlorhydrate du benzoylé, F. 126°).

b. Action de l'ammoniaque. — Le chlorhydrate du tri(phényl-1-hexanol-5) amine se forme avec un rendement de 15 pour 100; il est fusible à 78°.

5° Oxyde de phénylcyclohexène. — *a. Action de la diméthylamine.* — Le diméthyl-amino-2-phényl-1-cyclohexanol-1 distille à 172-173° sous 18^{mm}. (Chlorhyrate, F. 174°; iodométhylate, F. 199°; chlorhydrate du benzoylé correspondant, F. 154°.)

b. Action de l'ammoniaque. — Nous avons pu isoler à côté du phényl-1-cyclohexanol-1-amine-2 (F. 105°. Chlorhydrate, F. 140°) un amino-alcool à fonction amine secondaire dont nous n'avons pu déterminer les constantes avec précision.

6° Oxyde de phényl-1-méthyl-4-cyclohexène. — *a. Action de la diméthylamine.* — Le diméthylamino-2-phényl-1-méthyl-4-cyclohexanol-1-isolé dans cette réaction fond à 103°. (Chlorhydrate, F. 187°; iodométhylate, F. 205°; chlorhydrate du benzoylé correspondant, F. 199°.)

b. Action de l'ammoniaque. — Nous avons isolé avec un rendement de 25 pour 100 le phényl-1-méthyl-4-cyclohexanol-1-amine-2 (Eb. = 185°. Chlorhydrate, F. 135°) et avec un rendement de 1 pour 100 le di(phényl-1-méthyl-4-cyclohexanol-1)amine. (Chlorhydrate, F. 156°.)

Conclusions. — 1° L'action de l'ammoniaque sur les oxydes d'éthylène homologues des oxydes d'allylbenzène et de phénylcyclohexène a fourni suivant les cas des amino-alcools à fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire et même simultanément deux ou trois d'entre eux; certains de ces dérivés possèdent le pouvoir anesthésique local.

2° L'étude de l'action de la diméthylamine sur les mêmes oxydes a fourni des amino-alcools à fonction amine tertiaire dont les éthers benzoylés sont doués de pouvoir anesthésique local.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition catalytique du divinylglycol par le cuivre réduit.* Note de M. **E. Urion**, transmise par M. Matignon.

Dans une précédente Communication [1] j'ai exposé les résultats que fournit la décomposition du divinylglycol catalysée par l'alumine. Si l'on remplace cette dernière par du cuivre réduit, le phénomène devient beaucoup plus complexe. Il se forme de nombreux composés; ceux que j'ai

[1] *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 1512.

réussi à isoler peuvent, d'après leur mode de filiation à partir du divinylglycol, se classer de la façon suivante :

1° Des produits résultant d'une coupure de la molécule : ils constituent un mélange en proportions équivalentes d'acroléine et d'aldéhyde propionique, bouillant de 50° à 52°. L'acroléine a été identifiée par son odeur et son dibromure; le propanal par sa paranitrophénylhydrazone (F = 124°).

2° Un produit de déshydratation, identique à celui obtenu dans la catalyse sur alumine : c'est le méthylalcyclopentène, E = 48° sous 11^{mm} :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH \\ | \qquad\quad \| \\ CH^2 \quad C - CHO \\ \quad \diagdown \, \diagup \\ \quad CH^2 \end{array}$$

donnant une semicarbazone qui fond à 209°.

3° Un produit d'isomérisation, le dipropionyle

$$CH^3CH^2 - CO - CO - CH^2 - CH^3,$$

dont les constantes n'ont pas encore été publiées. C'est un liquide jaune, à odeur forte, entraînable à la vapeur d'eau, qui bout à 130° sous 760^{mm}, 49° sous 30^{mm}, 32° sous 10^{mm}. Il cristallise par refroidissement et fond vers —10°. Ses constantes sont $d_4^{21} = 0,941$, $n_D^{21} = 1,4130$, RM = 30,19 (théorie 30,10). Oxydé à froid par H^2O^2, il donne avec un excellent rendement de l'acide propionique.

J'ai retrouvé pour ce corps des composés cristallisés déjà connus : la dioxime (F = 185°), l'osazone (F = 161°); j'ai fait en outre la semicarbazone (fusion = 270°), accompagnée d'une décomposition partielle.

La formation de cette dicétone n'est pas un fait isolé, on en a signalé d'analogues. Elle s'interprète aisément si l'on admet une migration $\alpha\gamma$ de 2 atomes d'hydrogène :

$$\begin{array}{l} CHOH - CH = CH^2 \\ | \\ CHOH - CH = CH^2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} COH = CH - CH^3 \\ | \\ COH = CH - CH^3 \end{array}$$

Ce dernier symbole représente en effet la forme énolique du dipropionyle.

4° Un produit de déshydrogénation. C'est un solide blanc qui fond à 104°,5 et se sublime sans fondre à 97° sous 10^{mm}. Il correspond à la formule brute $C^6H^8O^2$ vérifiée par une combustion et une cryoscopie. Les curieuses propriétés de ce corps semblent indiquer qu'on a affaire à une dialdéhyde éthylénique existant vraisemblablement sous une forme énolique à l'état

solide. L'étude en est poursuivie et fera l'objet d'une Communication ultérieure.

En outre, j'ai vérifié qu'il ne se dégageait sensiblement pas de gaz lors de la catalyse; l'hydrogène, mis en liberté dans la production de ce dernier composé à partir du divinylglycol, s'est donc fixé sur un des corps en présence.

5° C'est de cette hydrogénation, suivie d'une transposition, que résulterait le cinquième corps isolé, la propioïne :

$$CH^3-CH^2-CHOH-CO-CH^2-CH^3,$$

liquide incolore, $E=57°\text{-}58°$ sous 10^{mm}, $d_4^{21}=0,956$, $n_D^{21}=1,4340$, $RM=31,59$ (théorie 31,44). Si l'on fait bouillir longuement ce corps avec de la phénylhydrazine en solution alcoolique, on observe un dégagement d'ammoniac, et, par refroidissement, on obtient une osazone cristallisée identique à celle du dipropionyle ($F=161°$); de plus on constate la présence d'aniline dans le liquide.

La formation de cette cétone-alcool s'interpréterait ainsi : dans une première phase, il y a hydrogénation partielle du divinylglycol, ce qui donne

$$CH^3-CH^2-CHOH-CHOH-CH=CH^2.$$

Ensuite, dans ce dernier glycol, un atome d'hydrogène subit la transposition $\alpha\gamma$, ce qui conduit à

$$CH^3-CH^2-CHOH-COH=CH-CH^3,$$

forme émolique de la cétone-alcool considérée.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformation de l'éthylène en carbures liquides et solides.* Note [1] de MM. **A. Mailhe** et **Renaudie**, présentée par M. C. Matignon.

La condensation de l'éthylène en carbures d'hydrogène, éthyléniques, forméniques et naphténiques, a été réalisée par Ipatiew [2], à 325°, sous 70^{atm}. Sabatier et Senderens [3], ont obtenu du méthane, de l'éthane, du charbon et de l'hydrogène en dirigeant l'éthylène sur du nickel chauffé

(1) Séance du 16 juillet 1930.
(2) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **49**, 1916, p. 1344.
(3) *Comptes rendus*, **124**, 1897, p. 616 et 1358.

au-dessus de 300°. Berthelot [1], ayant fait passer de l'éthylène dans un tube de porcelaine rouge de feu, a produit de la benzine, du styrolène et de la naphtaline; les deux premiers seraient les seuls carbures volatils au-dessous de 200°, qui prennent naissance en proportion notable.

Nous avons essayé d'effectuer la condensation de l'éthylène à la pression ordinaire en évitant, autant que possible, sa décomposition, par l'emploi d'un catalyseur moins actif que le nickel. En utilisant le silicagel chauffé vers 700°, nous avons obtenu effectivement une notable formation d'hydrocarbures liquides et solides.

Le silicagel (30^g) était placé dans un tube de quartz chauffé dans un four électrique. L'éthylène était envoyé par l'une des extrémités du tube et à la sortie, les produits formés étaient condensés, tandis que les gaz traversaient deux tubes de charbon activé. Celui-ci était ensuite désessencié pour récupérer les hydrocarbures volatils.

On a ainsi obtenu : 1° un gaz; 2° un liquide volatil légèrement jaune, issu du charbon activé; 3° un liquide brun, condensé à la sortie du tube à catalyse.

1° Les gaz, contiennent, outre l'éthylène non transformé, une certaine proportion de carbures forméniques, méthane et homologues.

2° Le liquide volatil, débute à la distillation à 40° et fournit, par fractionnement :

Température.	Volume en cm^3.	D_{18}.	n_D^{20}.	Indice d'iode.
$<75^o$	8,5	0,7816	1,4508	116
75- 85	13	0,8500	1,4805	68
85-100	10	0,8660	1,4946	46
100-170	4	–	–	–

Les indices d'iode des diverses fractions indiquent la présence de carbures éthyléniques. La forte densité correspond à des composés cycliques. En réalité, on a affaire à un mélange de 3 sortes d'hydrocarbures : forméniques, éthyléniques, aromatiques.

Dans la seconde fraction, la benzine constitue la partie dominante; il reste après nitration, un résidu forménique. Sur 4^{cm^3} de la fraction 85-100°, on isole le dinitrotoluène et un résidu de 1^{cm^3} environ, reste inattaqué par le mélange sulfonitrique.

3° Le produit brun condensé à la sortie du tube, débute à la distillation à 85°. Il donne, par fractionnement :

---

(1) *Les Carbures d'hydrogène*, L. II, p. 32.

Température.	Volume en cm³.	D_{15}.	n_D^{20}.
<150°	3	0,8881	1,5091
150-200	3	0,9505	1,5506
200-240	2	cristallisé	–
240-300	1,5	liquide	–
300-330	1,5	cristallisé partiellement	
>330	brai	–	–

Les deux premières fractions sont constituées par des huiles aromatiques renfermant une certaine proportion de carbures éthyléniques. La portion 200°-240° est presque entièrement formée de naphtaline, et l'huile lourde qui bout à 300°-330°, à fluorescence verte, abandonne des paillettes qui, mal essorées, fondent à 190°. Elles ont l'aspect de l'anthracène; nous en préparons une plus grande quantité pour les identifier complètement.

Ces résultats montrent que l'éthylène peut se condenser au contact du silicagel, vers 700°, en donnant des carbures aromatiques, forméniques et éthyléniques, ainsi que des huiles lourdes renfermant des carbures polycycliques tels que la naphtaline. Un dépôt de charbon s'étant formé sur le catalyseur, nous pensons qu'il provient de l'action de l'éthylène sur le fer de la canne pyrométrique, engagée dans le silicagel pour déterminer la température. En la supprimant, nous obtiendrons sans doute de meilleurs rendements en produits condensés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la transformation du camphène en esters d'isobornyle et la décomposition des esters de bornyle et d'isobornyle en camphène.* Note [1] de MM. **Georges Brus** et **J. Vébra**, présentée par M. Paul Sabatier.

1. On sait que les acides organiques se fixent sur le camphène pour donner les esters d'isobornyle. Pour cette transformation, on utilise surtout les acides formique ou acétique, anhydres, en excès, et en présence de catalyseurs : SO^4H^2 à 50 % (Bertram et Walbaum), $ZnCl^2$ (Kondakow), etc.; l'acide formique peut aussi être employé seul (Lafont, Semmler et Mayer, Schering). L'estérification du camphène par ces acides est considéré comme quantitative, ou presque quantitative (Bertram et Walbaum-Semmler et Mayer, etc.); mais la plupart des mémoires ou brevets n'indiquent pas le titre des esters obtenus.

---

(1) Séance du 21 juillet 1930.

Nous avons cherché à préciser ce point et avons effectué de nombreux essais d'estérification de camphène d. et l. purs, par divers procédés, en dosant chaque fois l'ester brut (lavé et desséché) obtenu par précipitation par l'eau, sans récupération préalable de l'excès d'acide organique [1].

Le titre maximum de l'acétate d'isobornyle formé par action de l'acide acétique a été de 92-93 °/₀ et celui du formiate, obtenu par action de l'acide formique, d'environ 98 °/₀; voici quelques exemples.

a. Suivant la méthode de Bertram et Walbaum, 10 parties de camphène, 25 parties d'acide acétique cristallisable et 1 partie de SO^4H^2 à 50 °/₀ sont chauffées entre 50-60°, pendant 2-3 heures, en agitant fréquemment; l'acétate, précipité par l'eau, décanté, lavé et séché, titre 92,6 °/₀.

b. 10^g de camphène chauffés à 60° avec 120^g d'acide formique donnent, au bout de 10 minutes, un formiate à 96,8 °/₀ et, au bout d'une heure, un formiate à 97,9 °/₀.

c. En chauffant 30 minutes à 60°, 20^g de camphène, 80^g d'acide formique et 8^g d'acide *o*-phosphorique, on obtient un formiate à 98,2 °/₀.

La rectification, sous 2-3^{mm}, de ces acétates et formiates d'isobornyle, montre qu'ils contiennent du camphène non estérifié, chimiquement identique au camphène initial et pouvant se formyler lui-même à 98 °/₀, et des traces seulement de produits de polymérisation.

2. Les dosages ci-dessus ont été effectués sur des esters obtenus directement par précipitation par l'eau. Si l'on récupère au préalable l'excès d'acide organique par distillation dans le vide, le titre de l'ester se trouve modifié.

a. Si cette récupération n'est que partielle, l'acide, entraînant du camphène non estérifié, le titre de l'ester est augmenté :

10 parties de camphène, 40 parties d'acide formique et 4 parties d'acide pyrophosphorique sont chauffées 30 minutes à 60°. Un prélèvement indique 98,0 °/₀ d'ester. Les $\frac{9}{10}$ environ de l'excès d'acide sont distillés sous 19^{mm}. L'ester obtenu ensuite titre 98,9 °/₀. En traitant l'acide distillé par l'eau, on précipite $2^g,8$ de formiate titrant 86,7 °/₀ et pouvant se formuler à nouveau à 98 °/₀.

b. Au contraire, si l'on essaie de récupérer intégralement l'excès d'acide, le titre de l'ester diminue énormément.

10 parties de camphène, 20 parties d'acide formique et 2 parties de $P^2O^7H^4$ sont

---

[1] On trouvera toutes les indications bibliographiques et les précisions expérimentales dans la Thèse de Doctorat de l'Université de J. Vèbra : *Recherches sur le camphène*, Toulouse, juillet 1930.

chauffées 30 minutes à 60°. Un prélèvement indique un formiate à 97 %. Après récupération intégrale de l'acide formique, l'ester ne titre plus que 82,1 % et contient environ 20 % de camphène. Ester entraîné par l'acide : $3^g,5$ titrant 45,1 %.

On peut éviter cette décomposition en neutralisant au préalable le catalyseur.

75^g (1 partie) de camphène, 300^g (4 parties) d'acide formique et $1^g,5$ de SO^4H^2 ($\frac{1}{200}$ du poids de l'acide formique) sont chauffés 30 minutes à 60°. Un prélèvement indique un formiate à 97,4 %. Le mélange est partagé en deux parties égales. Une moitié est distillée dans le vide pour récupérer l'acide formique; le formiate ne titre plus que 83,9 %. L'autre partie est additionnée de $3^g,2$ de CO^3Ba, qui précipite SO^4H^2, l'acide formique est ensuite récupéré comme précédemment; le formiate obtenu titre 98,0 %.

Le formiate d'isobornyle est donc décomposé par le catalyseur, même en petite quantité, en camphène et acide formique, suivant une réaction inverse de sa formation.

3. Lorsque chauffe un formiate ou un acétate d'isobornyle purs à la même température et avec les mêmes quantités d'acide formique ou acétique et de catalyseur que pour l'estérification du camphène, leur titre diminue et tend précisément vers celui que l'on obtient par estérification du camphène. A cette même température, le titre de ces esters diminue aussi, mais légèrement, par chauffage avec les acides formique et acétique seuls; l'action décomposante de ces acides est notable à 150°, en tubes scellés (Lafont).

a. 20^g de formiate à 99,8 % sont chauffés à 60° avec 80^g d'acide formique et 8^g d'acide *o*-phosphorique; au bout de 30 minutes, le titre n'est plus que 98,2 %, et au bout de 2 heures, 98 %.

b. 30^g d'acétate à 99,7 % sont chauffés à 55°, dans les conditions de la réaction de Bertram et Walbaum, avec 75^g d'acide acétique et 3^g de SO^4H^2 à 50 %; au bout de $2^h,30$, l'acétate ne titre plus que 94,5 %, et au bout de 5 heures, 94,4 %.

Les exemples précédents permettent de conclure que la *transformation du camphène en esters d'isobornyle est réversible, et qu'elle ne peut, par conséquent, être quantitative.*

4. De même que SO^4H^2, PO^4H^3, $P^2O^7H^4$, les chlorures tels que $ZnCl^2$, $SbCl^3$ provoquent la décomposition des esters d'isobornyle en camphène et acide organique, et cette décomposition devient totale si l'on élimine par distillation le camphène et l'acide, au fur et à mesure de leur formation.

Ainsi, en distillant 200^g de formiate d'isobornyle à 99,2 %, en présence de 20^g de

PO^4H^3, sous 20^{mm}, il passe, entre 35° et 48°, de l'acide formique et 125^g de camphène (86 °/₀ de la théorie), chimiquement identique au camphène initial, mais fortement racémisé; puis, entre 48° et 50°, 5^g d'un liquide, mélange de camphène, de formiate et probablement d'un autre terpène, et il reste un résidu qui, distillé sous 1^{mm}, donne, entre 125° et 130°, $14^g,5$ d'un diterpène $(C^{10}H^{16})^2$.

Le formiate de bornyle, les acétates de bornyle et d'isobornyle sont décomposés en acide et en camphène de la même manière que le formiate d'isobornyle.

Nous avons constaté que les composés minéraux ci-dessus donnent, avec les acétates de bornyle et d'isobornyle, des complexes cristallisés, $C^{10}H^{17}OCOCH^3.PO^4H^3$, $C^{10}H^{17}OCOCH^3SbCl^3$, qui feront l'objet d'une prochaine Communication.

MINÉRALOGIE. — *Observations sur le quartz.* Note de M. **R. Weil**, transmise par M. Pierre Termier.

On sait qu'il y a contradiction apparente entre les conclusions tirées de l'analyse radiologique, selon lesquelles on croit voir dans le quartz une espèce homogène à structure périodique simple et les anciennes constatations de Michel-Lévy et Munier-Chalmas, Wallerant etc. selon lesquelles l'espèce est mimétique et n'a qu'une homogénéité statistique. Je résume ici les résultats, qui seront publiés ailleurs en détail, d'une étude faite sur un grand nombre de cristaux de provenances diverses, à l'effet d'examiner si, dans le quartz bien cristallisé de géodes ou de filons, des traces de structure mimétique ou pseudoparamorphique apparaissent. (Il s'agit de mimétisme au sens habituel, non pas d'empilement de lamelles au sens de Mallard.) L'étude optique de lames à faces parallèles taillées normalement à l'axe ternaire, les figures de corrosion et la dissolution concave de lames ou de cristaux entiers amènent à distinguer deux types de quartz : 1° *Type L = type La Gardette*, comprenant principalement des quartz de La Gardette, Binnental, Middleville, Hot Springs, beaucoup de gisements du Brésil et de Madagascar et d'une façon générale les quartz du type basoïque d'Haüy; 2° *Type S = type Saint-Gothard*, groupant notamment des quartz des gisements classiques des Alpes suisses.

Examen optique. — Cet examen doit se faire entre nicols, en lumière aussi parallèle que possible, à l'œil nu ou à un faible grossissement microscopique, avec une source lumineuse très intense. L'emploi de deux micro-

scopes superposés munis chacun d'un objectif très faible permet cependant d'observer à un grossissement de 200 diamètres. L'épaisseur des lames a varié du $\frac{1}{3}$ au $\frac{1}{20}$ de millimètre, une même lame étant étudiée à des épaisseurs décroissantes et si possible plusieurs lames étant taillées dans le même cristal. Toutes les lames non exactement normales à l'axe ternaire ont été rejetées, ainsi que toutes celles présentant de la biréfringence accidentelle due à des tensions ou à des inclusions.

Type L. — On y voit des plages rectilignes ou, plus généralement, des systèmes de plages, pouvant atteindre 1^{mm} de largeur, disposées parallèlement aux faces du prisme *m* et sur une grande partie de la largeur de ces faces, tantôt limitées à la partie la plus externe, tantôt dans toute l'étendue de la préparation avec la même disposition ou se réduisant à un trapèze ou un triangle équilatéral. Ces plages, bien que normales à l'axe principal, montrent de la biréfringence. Le signe de leur allongement varie avec le gisement, mais, pour un même gisement, on observe toujours que les plages les plus développées gardent le même signe, plus fréquemment — que +. En lumière monochromatique, lorsque les plages biréfringentes sont amenées à l'extinction, on constate que le pouvoir rotatoire y subsiste sans altération appréciable, du moins pour ces épaisseurs. Dans le cas de macle du Brésil, les plages traversent sans modification les parties gauches et droites ou neutres. Elles sont également sans rapport avec les inclusions. Ces plages ne sont pas modifiées par l'action de la chaleur ni par les actions mécaniques. Les plus développées se retrouvent sur une grande longueur du prisme dans un même cristal, avec la même disposition et les mêmes propriétés.

La biréfringence, toujours très faible, mesurée au moyen du compensateur de Bereck, varie de 4.10^{-5} à 7.10^{-4}, ce maximum étant très exceptionnel. Elle reste sensiblement constante pour une même plage à travers l'épaisseur du cristal. Elle varie avec le gisement : dans les quartz de La Gardette, elle ne dépasse pas 10^{-4}. J'ai trouvé dans des quartz du Binnental des plages assez larges et assez biréfringentes (7.10^{-4}) pour être observées à un fort grossissement. Par exemple, une plage de $\frac{1}{20}$ de millimètre de largeur se montre formée d'au moins 25 plages alternativement fortement biréfringentes à allongement — et très faiblement biréfringentes à allongement + et parfois même sans biréfringence, leur largeur pouvant n'atteindre que 1 ou $\frac{2}{100}$ de millimètre ou même quelques microns pour une longueur de 4 ou 5^{mm}. La biréfringence est généralement maximum pour les plages les plus externes, mais on rencontre parfois des alternances de

parties fortement et faiblement biréfringentes, quoique de même signe d'allongement.

En lumière convergente, les parties les plus biréfringentes montrent une biaxie très nette; l'angle apparent des axes mesuré par la méthode de Mallard atteint jusqu'à 28° pour une plage de biréfringence 7.10^{-4}. Bien entendu, cette valeur est exceptionnelle et presque toujours cet angle ne dépasse pas quelques degrés.

On rencontre parfois dans les quartz de La Gardette deux systèmes de plages : à l'intérieur les plages larges et peu biréfringentes typiques de ce gisement; à la partie externe, des plages plus fines et un peu plus biréfringentes, sans fusion entre les deux systèmes, qui correspondent vraisemblablement à deux stades de croissance.

En lumière monochromatique, après annulation du pouvoir rotatoire au moyen d'un analyseur tournant, il est facile de constater que les plages ne s'éteignent que rarement parallèlement aux faces du prisme, mais la mesure exacte de l'angle d'extinction est malaisée par le fait que les différentes composantes d'un système de plages ne s'éteignent pas toutes simultanément, et que leur inégalité de longueur et leur superposition en ces endroits produit une extinction onduleuse. Certaines s'éteignent par rotation sinistrorsum, les autres dextrorsum à partir de l'allongement c'est-à-dire de la trace de la face *m* (l'inverse après rotation de la lame autour d'une axe binaire); dans une même lame, dans les diverses lames taillées dans un même cristal et même dans les divers cristaux d'un gisement, les plages de biréfringence égale s'éteignent généralement dans le même sens et avec des angles à peu près voisins, mais généralement seules celles de même signe d'allongement. Les variations de ces angles d'un gisement à un autre sont nettes mais pas très fortes, ces angles étant généralement compris entre 0 et 20°, sinistrorsum ou dextrorsum (à $\pm 2\rho$ près, par retournement de la lame, ρ étant la rotation dûe au pouvoir rotatoire pour l'épaisseur et la longueur d'onde considérées).

GÉOLOGIE. — *Le marbre Napoléon et ses variétés; les buissons organiques des marbres Napoléon Tigré et Napoléon Gris.* Note de M. **H. Derville**, transmise par M. L. Cayeux.

Ce vocable de *Napoléon* fut primitivement appliqué au seul calcaire massif à larges éléments anguleux Grande Brèche qui fournit les matériaux pour l'érection de la Colonne du Camp de Boulogne; il fut ensuite étendu aux formations organiques qui lui sont superposées. C'est ainsi qu'on distingue aujourd'hui trois variétés de marbre Napoléon, le Napoléon Grand Mélange, le Napoléon Tigré dit Pattes d'alouettes et le Napoléon Gris.

Le *Napoléon Grand Mélange*, ainsi dénommé parce que son aspect varie beaucoup d'un point à un autre par la taille et l'agencement de ses éléments, est le correspondant de la Grande Brèche de Namur. C'est une formation massive d'une épaisseur moyenne de 4^m et de nature bréchique. Elle repose sur des bancs de calcaire rubanés dont les plus superficiels, provenant de dépôts repris et malaxés par la mer carbonifère, ont donné naissance à une brèche de rubanés par laquelle débute cette formation massive. Plus haut, les fragments anguleux de calcaire rubané disparaissent pour faire place à des fragments de plus grande taille, légèrement arrondis et de nature organique (brèches d'organismes). A la partie supérieure du Napoléon Grand Mélange, le sédiment s'est déposé sous des conditions plus calmes et l'on voit que se sont installés des organismes qui prendront bientôt une grande extension.

Ces organismes se répètent à deux niveaux différents (le *Napoléon Tigré*, inférieur, de $0^m,80$ à $1^m,20$ d'épaisseur; le *Napoléon Gris*, plus clair, qui lui est supérieur et d'une puissance de $1^m,30$ à $1^m,50$) et sont séparés par un calcaire rubané à rubans larges, dans lesquels ces organismes se retrouvent à l'état fragmentaire et qu'on exploite également comme marbre sous le nom de Lunel Rubané n° 2.

Ils ont la forme générale de buissons et sont constitués par un thalle à portions inégalement développées; de ces portions les unes sont larges, les autres, réduites à l'état de pédoncules, qui relient entre elles les premières. La texture, très simple, se résout en une série d'enveloppes concentriques; les espaces restés libres entre ces enveloppes sont de calcaire granuleux,

vestige vraisemblablement d'une gelée plasmique, d'une substance fondamentale de nature organique. Dans le calcaire granuleux du fond, de petites vacuoles sphériques se forment bientôt qui, par un accroissement progressif, viennent en contact les unes avec les autres. Elles se moulent, crèvent et donnent naissance à une grande vacuole irrégulière et festonnée.

Ce thalle, irrégulier et capricieux de contour, d'une structure originelle très simple, peut, par bourgeonnement, évoluer en un ensemble extrêmement compliqué. Le bourgeon se forme par évagination ou pincement d'une ou plusieurs des enveloppes superficielles; le bourgeon formé se développe à son tour tout en demeurant relié par un pédoncule qui, lui, reste toujours dans un état plus ou moins rudimentaire.

Deux détails seulement à signaler, parce qu'ils sont d'importance : la formation d'ovoïdes granuleux par condensation de la substance fondamentale; la présence, en certains points du thalle, de bâtonnets qui semblent se former aux dépens des enveloppes concentriques. Ces bâtonnets ne résultent pas d'une destruction du thalle, car ils ont une structure et sont trop réguliers de forme; par ailleurs, les portions du thalle en voie de dégénérescence sont toujours intensément vacuolisées et toute texture en a disparu pour faire place à du calcaire granuleux.

Ce niveau organique se retrouve dans le calcaire carbonifère de la Belgique où il surmonte la formation massive de la Grande Brèche; je l'ai observé à la partie supérieure de la carrière des Grands Malades près de Namur.

Un organisme morphologiquement différent mais très voisin par ses caractères anatomiques a édifié, à la base de l'assise à *Productus cora*, toute une série de rubans ondulés : organismes laminaires, étalés sur le fond marin, à thalle de même allure et creusé de vacuoles, montrant des ovoïdes en place, rattachés au thalle par un pédoncule et, en certains points, des nids de granules en tout comparables aux bâtonnets dont il a été question plus haut. Ces organismes, par leurs débris, contribuent aussi, en partie du moins, à l'édification du marbre Caroline.

Tout singulier et énigmatique qu'il soit, cet organisme thallaire n'en représente pas moins une individualité organique importante du calcaire carbonifère dans le Boulonnais, où on le rencontre à trois niveaux différents : deux dans l'assise à *Productus cora*, et un dans la zone à *Productus undatus*. Il serait même, par son type laminaire, caractéristique de la base

de la zone à *Lithostrotion Martini* : on le trouve communément dans tous les facies compatibles entre le Banc de Onze Pieds et le marbre Henriette; il disparaît alors pour ne plus se montrer que sous une forme légèrement différente et à la partie supérieure de la Grande Brèche. Très original de texture, ses caractères me conduisent à le rattacher de préférence au règne végétal.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur les marées de la Méditerranée orientale.* Note [1] de M. **M. Tenani**, présentée par M. E. Fichot.

1. De toutes les hypothèses pouvant expliquer rationnellement les amphidromies jusqu'ici observées dans les marées, aucune ne présente le caractère de généralité et de commode simplicité que nous offre le mouvement de rotation de la Terre [E. Fichot, *Influence de la rotation terrestre sur la physionomie des marées* (*Ann. du Bureau des Long.*, 1926)]. Un seul exemple semblait nécessiter une explication différente : celui de la Méditerranée orientale où l'on voyait partir de l'île de Crète un système de lignes cotidales se succédant dans le sens des aiguilles d'une montre, c'est-à-dire contraire au sens normal pour notre hémisphère.

Quelques observations de marée récemment faites par les hydrographes de la marine italienne, dans la mer Égée, semblent pouvoir éliminer cette exception et modifier nos idées sur l'oscillation de la Méditerranée orientale.

2. La mer Égée, considérée comme golfe de la Méditerranée, a été étudiée par Sterneck (*Wiener Berichte*, 124, II A, 1915).

Sa période propre calculée est de $12^h,3$, c'est-à-dire égale à celle des marées semidiurnes. La théorie prévoit alors que cette mer doit présenter à son débouché une ligne nodale à travers laquelle ont lieu les déplacements d'eau entretenant l'oscillation longitudinale et qu'on observera sur les rives opposées des marées dues à la déviation provoquée par la rotation terrestre sur les masses en mouvement.

3. Les observations susdites ont été effectuées dans les années 1926-1927 dans les îles italiennes de l'Égée méridionale ; en les soumettant à l'analyse harmonique avec le procédé récemment indiqué par Doodson, je suis arrivé aux constantes suivantes :

(1) Séance du 21 juillet 1930.

	M_2.		S_2.		N_2.		K_2.		K_1.		O_1.		P_1.		
Localité.	H.	*g*.	H.	*g*.	H.	*g*.	H.	*g*.	H.	*g*.	H.	*g*.	H.	*g*.	Durée.
Lindo.....	5,9	307	3,9	329	1,1	319	1,1	329	2,9	342	1,6	301	1,0	342	1m.
Rodi......	5,4	308	3,2	321	0,2	304	0,9	321	2,2	330	1,4	332	0,7	329	2m.
Simi......	4,4	327	3,1	346	0,4	4	1,0	346	1,1	353	1,3	299	0,4	353	1m.
Coo.......	3,6	329	2,3	347	0,7	1	0,6	347	2,0	355	1,5	310	0,7	355	1m.
Stampalia.	3,1	353	2,3	349	0,4	29	0,6	349	2,1	5	1,1	344	0,7	5	15 j.
Lero......	2,8	2	1,4	8	0,3	149	0,4	8	2,1	327	1,6	303	0,7	327	1m.

4. La comparaison des amplitudes semi-diurnes (H en cm.) diminuant progressivement à partir du sud avec les amplitudes relativement élevées qu'on retrouve à l'extrémité nord (30 cm. à Salonique) montre que la ligne nodale théoriquement prévue, se trouve en réalité un peu à l'intérieur dans la partie méridionale, légèrement au Nord de l'île de Leros. Quant aux situations semi-diurnes (*g* en temps du 30me méridien Est), jointes à celles qui étaient déjà connues, elles donnent pour les divers établissements du port, rapportés au passage de la Lune au même méridien, la succession suivante :

Lindo $10^h,9$; Rodi $10^h,8$; Simi $11^h,5$; Coo $11^h,6$; Stampalia $12^h,1$; Lero $12^h,4$; Aïvali $4^h,2$; Saloniki $4^h,5$; Euripe $5^h,7$; B. de Chorinte $5^h,5$; La Canée $2^h,4$ (?)

Les lignes cotidales qu'on voyait diverger de la côte nord de l'île de Crète, et se succéder dans le sens des aiguilles d'une montre, appartiennent donc à ce système de sens normal, dont nous venons de constater l'existence dans la région méridionale de la mer Égée.

5. Considérons maintenant les établissements du port qu'on a pu observer sur la rive sud de la Méditerranée orientale (rapportés comme les précédents au 30e méridien E).

Tunisie (côte E, moyenne) $4^h,5$; Tripoli $4^h,3$; Homs $6^h,4$; Misurata $7^h,5$; Bengasi $10^h,7$; Bomba $10^h,1$; P. Bardia $10^h,9$; Alexandrie $10^h,6$; Port-Saïd $9^h,7$; Jaffa $9^h,7$; Tripoli de Syrie $10^h,0$; Castelrosso $10^h,6$.

Ils s'accordent assez bien avec l'existence dans la Méditerranée orientale, d'une autre amphidromie de sens normal, dont les lignes cotidales, en aboutissant à la côte sud de l'île de Crète, compléteraient l'apparence d'une amphidromie de sens contraire, ayant pour centre cette île.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la séparation de deux produits de solubilisation du soufre dans une terre enrichie en matière organique.* Note de MM. **G. Guittonneau** et **J. Keilling**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons montré [1] que le soufre incorporé au sol peut s'y solubiliser par voie microbienne sous des formes incomplètement oxydées parmi lesquelles, sans rien préjuger quant à la nature des produits restés indéterminés, nous avons déjà signalé la présence fréquente d'hyposulfites. W. A. Roach [2] a récemment confirmé les résultats de nos recherches. Il a en outre assimilé à des pentathionates et peut-être à d'autres polythionates les composés oxydables du soufre qui étaient apparus dans l'extrait aqueux de sa terre d'expérience (Rothamsted); mais il n'a pu, dans une solution aussi complexe, établir rigoureusement leur identification.

De notre côté, nous avons voulu séparer et caractériser isolément les produits intermédiaires de l'oxydation microbienne du soufre qui se formaient en forte proportion, ainsi que nous l'avons dit, dans la terre du jardin de l'Institut agronomique de Paris, additionnée de peptone. Nous y avons réussi aussi bien en ce qui concerne l'acide hyposulfureux que l'acide pentathionique.

I. *Séparation de l'acide hyposulfureux.* — La réaction classique de Carnot [3] nous permettait de séparer d'un extrait de terre dépourvu d'hyposulfites préexistants, 90 pour 100 environ de l'acide hyposulfureux que nous lui ajoutions. Il suffisait, pour que la formation de l'hyposulfite double de potassium et de bismuth pût s'effectuer, que la concentration des solutions en S^2O^2 fût supérieure à 0,5 pour 1000. Or, cette concentration était souvent dépassée dans les extraits de nos terres d'expérience.

Exemple. — Le 29 juin 1930 nous avons extrait par un litre d'eau distillée les produits solubles d'un kilo d'une terre mise en expérience le 25 juin. Cet extrait initial a été enrichi par passages successifs sur quatre autres portions d'un kilo de la même terre, puis rendu parfaitement limpide par filtration sur papier et sur bougie Chamberland. A 100^{cm^3} de cet extrait enrichi nous avons ajouté 1^{cm^3} d'acide chlorhydrique au tiers, 4^{cm^3} d'une

---

(1) G. Guittonneau et J. Keilling, *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 898.

(2) W. A. Roach, *Journal of Agricultural Science*, **20**, 1930, p. 74.

(3) A. Carnot, *Comptes rendus*, **83**, 1876, p. 338.

solution de chlorure de potassium à 10 pour 100, 4^{cm^3} d'une solution à 10 pour 100 de sous-nitrate de bismuth dans l'acide chlorhydrique au sixième, puis 1000^{cm^3} d'alcool à 95°. Il s'est formé un précipité jaune qui contenait 84^{mg} de S^2O^2 (pour 200^{mg} de soufre oxydable total dans les 100^{cm^3} d'extrait). Ce précipité impur, recristallisé cinq fois dans l'alcool, nous a finalement donné de belles aiguilles jaunes d'hyposulfite double de potassium et de bismuth dont la teneur en S^2O^2 était de 41,7 pour 100 (au lieu de 42,2 pour 100 d'après Carnot).

II. *Caractères, en solution, des dérivées oxydables du soufre autres que les hyposulfites contenus dans nos extraits.* — Nous avons, dans certains cas, obtenu des extraits riches en soufre soluble oxydable, exempts d'hyposulfites et ne contenant, par conséquent, en dehors des sulfates faciles à séparer, que les dérivés du soufre dont il nous restait à déterminer la nature.

En étudiant de préférence de tels extraits, nous avons pu établir que ces dérivés se distinguaient, en solution, par les caractères suivants : 1° Ils se transformaient facilement en hyposulfites sous l'influence des alcalis. Dans l'extrait additionné de 10 pour 100 de lessive de potasse, leur soufre passait à l'état de S^2O^2 dans la proportion de 75 pour 100 après 30 minutes d'ébullition. Cette transformation s'accompagnait quelquefois d'une production de SO^2, mais jamais de H^2S. 2° Concentrés dans les extraits au delà d'une certaine limite (30 pour 100 de soufre dans le liquide), ils se décomposaient, même à basse température et sans avoir cristallisé, avec production de SO^2, de S^2O^2 et dépôt de soufre. 3° Très stables en milieu acide, ils résistaient à une ébullition de 30 minutes au réfrigérant ascendant en présence de 5 pour 100 de HCl.

Les polythionates supérieurs possèdent les propriétés précédentes. Nos extraits donnaient, en outre, comme des solutions de pentathionates, un précipité brun passant au noir avec le nitrate d'argent et un précipité jaune avec le nitrate mercurique. Nous avons donc cherché à en séparer de l'acide pentathionique.

III. *Séparation de l'acide pentathionique.* — A cet effet nous avons amené à 850^{cm^3}, par concentration dans le vide, à la température de 50° et en milieu légèrement acide, 3^l d'extrait exempt d'hyposulfite et contenant 3^g,5 de soufre oxydable. Après avoir désulfaté le liquide concentré par le chlorure de baryum en milieu acétique, nous lui avons ajouté 5^g d'acétate de potassium et 9 fois son volume d'alcool-éther (1 partie d'alcool pour 2 d'éther). A une température voisine de 0°, nous avons obtenu, en 24 heures, plusieurs grammes de cristaux que nous avons purifiés par recristallisation dans l'eau

sulfurique à 1 pour 100, essorés, lavés à l'alcool et séchés dans le vide. Formés de tables hexagonales semblables à celles qu'a décrites H. Debus [1] pour le pentathionate de potassium, ils possédaient toutes les propriétés des pentathionates. L'analyse nous a montré que leur composition centésimale ($S = 41,2$; $K = 19,8$) correspondait, à très peu près, à celle d'un pentathionate de potassium à 3 molécules d'eau (pour $S^5O^6K^2, 3H^2O$, $S = 41,2$, $K = 20,1$).

ZOOLOGIE. — *De la durée d'évolution chez* Æolidia amœna *nob.* (1928). Note de M. **J. Risbec**, transmise par M. L. Joubin.

La durée de l'existence chez les Nudibranches est à peu près inconnue. Il m'est possible de donner quelques indications sur celle de *Æolidia amœna*.

La ponte a lieu durant toute l'année. De la ponte à l'éclosion s'écoule un temps variable suivant les saisons, mais allant de 5 à 10 jours; en moyenne 8 jours. Les larves n'ont pu être amenées à transformation. Leur mort en aquarium correspond assez vraisemblablement au début de la période critique de leur transformation en individus de forme définitive. Cette période de vie larvaire peut être ainsi évaluée au maximum de 20 jours.

Le hasard m'a permis de recueillir sur une ponte de Mollusque indéterminée un exemplaire très jeune. Recueilli le 28 mars le jeune *Æolidia* mesurait environ $0^{mm},75$. Le 29 mars, sa taille avait à peu près doublé. Le 1er avril, il mesurait 4^{mm} de long, le 3 avril 7^{mm}. Il avait alors atteint semble-t-il sa taille maxima. La ponte était obtenue sans qu'il y ait nouvelle croissance de l'animal durant la nuit du 5 au 6 avril.

Une génération, de l'œuf à l'œuf, comporte donc une durée de 8 jours pour la vie dans le ruban nidamentaire, plus une vingtaine de jours pour la vie larvaire, plus 11 jours pour la vie de l'animal de forme définitive avant la ponte; soit au total une quarantaine de jours.

Durant sa période de croissance, l'animal présente les modifications suivantes :

Le 29 mars, il ne porte qu'un seul cirre de grande taille (environ moitié de la longueur totale du corps), les autres cirres étant très petits. La formule étant à droite 2-1-1, à gauche 3-2-1.

---

(1) H. Debus, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, **244**, 1888, p. 76-189.

Le 30 mars, deux autres cirres de la première rangée ont atteint la taille du grand cirre observé la veille, ainsi qu'un cirre de la deuxième rangée; les autres cirres ont pris un accroissement notable.

Le 1er avril, la formule est devenue 4-3-2-1 de chaque côté, certains cirres sont presque aussi longs que le corps.

Le 3 avril, les cirres sont très développés. La formule est à droite 3-2-2-2-1; et à gauche 4-1-2-2-1.

Cette dernière formule indique l'apparition d'une nouvelle rangée de cirres entre la première et la deuxième rangée du 1er avril.

La nouvelle rangée est d'ailleurs plus rapprochée de la rangée antérieure que de celle qui la suit. C'est en arrière de ses cirres que se trouve la péricarde.

Les 28 et 29 mars, le corps est rempli, depuis la région du bulbe en avant jusqu'à la dernière rangée de cirres, par une masse jaune, opaque, qui se prolonge dans les cirres en laissant seulement leur extrémité libre transparente. A partir du 29, le corps se vide de la masse jaune qui passe dans les cirres, qui se sont développés, et devient transparent. Cette masse jaune correspond sans doute à une masse nutritive destinée à être digérée, à moins que ce ne soit seulement la masse hépatique; l'*Æolidia* aurait alors un stade holohépatique avant d'être cladohépatique.

Le corps, après s'être ainsi libéré, ne présente plus de coloration que par des taches marron réparties par plages dorsales entre les cirres.

Il est à remarquer que l'*Æolidia amœna* est la seule espèce du genre *Æolidia* dont on trouve en Nouvelle-Calédonie de nombreux exemplaires et de nombreuses pontes (dans les baies très abritées de Canala et de Kouaoua). Les œufs sont peu nombreux dans chaque ruban et de taille relativement grande. Les conditions diffèrent donc, semble-t-il, de celles de la plupart des espèces du groupe et il est probable que la durée d'évolution y est plus courte, ainsi que la durée de l'existence de l'individu de forme définitive. Chaque exemplaire peut pondre plusieurs fois, mais, autant qu'on en peut juger en captivité, à intervalles rapprochés et l'existence ne doit pas dépasser deux mois pour ces formes.

PATHOLOGIE. — *Une mycose nouvelle provoquée par une levure du genre* Debaryomyces : Debaryomyces mucosus n. sp. Note (1) de MM. A. et R. Sartory, G. Hufschmitt et J. Meyer.

Ce cas nous a paru particulièrement intéressant, étant donnée la propagation de l'affection à diverses parties du corps, les caractères spécifiques de l'organisme en cause qui le distinguent non seulement des levures en général mais aussi des autres espèces du genre *Debaryomyces*, la facilité avec laquelle il produit des asques au détriment des cellules bourgeonnantes à forme levure.

Le malade, âgé de 63 ans n'a pas d'antécédents héréditaires; l'affection a débuté il y a cinq ou six ans à la partie latérale droite du cou, au-dessous de l'angle de la mâchoire, par une grosseur qui s'est accrue sans douleurs; après différents traitements d'ordre chirurgical, une récidive s'est produite à l'angle du maxillaire; puis un panaris se forme à l'index droit, conséquence probable du toucher de la lésion au cou; on ampute la phalangette. Divers abcès se produisent dans le pli du coude, au sternum; ce dernier guérit spontanément. Des boutons apparaissent sur le dos de la main droite; ils se réunissent par la suite pour donner une surface ulcéro-purulente; enfin on constate la formation d'abcès au bras droit, au sommet du coude. Plus tard au cou, à l'angle de la mâchoire, deux formations humorales sont visibles : elles ressemblent à des ganglions durs, mobiles, indolores; le sommet est fistulisé; de temps en temps ces fistules s'oblitèrent et forment de petits abcès sous-cutanés qui donnent du pus. Le dos de la main droite se recouvre d'une carapace de lésions polymorphes; sous l'index présence de verrucosités humides. Au coude et sur les bras, des éléments croûteux, entourés d'un hile et pigmentés, apparaissent.

En aucun cas, dans le matériel pathologique nous n'avons pu mettre en évidence, par la méthode de Ziehl-Nielsen des éléments acido-résistants; par contre, dans les frottis, on a noté la présence d'une levure et d'un streptocoque. Sur les milieux solides (Sabouraud, gélatine, gélose, pomme de terre, carotte, milieux au sang), nous avons obtenu de rares cultures pures extrêmement faibles. Sur une série de tubes où nous avions laissé intentionnellement une petite quantité de liquide en profondeur, s'est formé un dépôt

(1) Séance du 28 juillet 1930.

glaireux qui renferme : 1° de rares éléments levures; 2° des cellules sphériques pourvues d'un protoplasme très dense, fortement coloré par le bleu lactique, mesurant environ 3 à 4^{μ} de diamètre; 3° des cellules nombreuses, plus grandes, sphériques, munies de nombreuses protubérances qui sont des asques à 4 ascospores, mesurant 4 à 5^{μ} de diamètre; les ascospores sont mises en liberté par la rupture de la membrane de l'asque; 4° enfin un dépôt visqueux, blanc jaunâtre qui devient plus tard blanc sale et qui forme une sorte de zooglée où sont enfermées les cellules rondes. L'organisme ne forme pas de mycélium; les formes levures sont isolées et bourgeonnantes, arrondies ou légèrement apiculées de $2^{\mu},5$ à $3^{\mu},5$ sur 3,5 à 4^{μ}. Notons ici que dès le début de la formation des asques, ces éléments levuriformes diminuent; au bout d'un certain temps ils n'existent plus dans les cultures et celles-ci ne renferment que des asques. La copulation est hétérogamique dans certains cas; souvent elle s'opère entre une cellule adulte et un petit bourgeon formé par cette dernière immédiatement avant et resté encore attaché à elle; enfin la parthénogenèse est très fréquente : nombre d'asques naissent sans copulation, soit aux dépens de cellules ordinaires, soit aux dépens d'éléments pourvus de diverticules au moyen desquels elles ont essayé, sans y parvenir, de se réunir deux à deux. Les asques renferment 1,3 ou 4 ascospores; le nombre 4 prédomine. Les ascospores sont globuliformes, à surface non lisse (munie de petites élevures), présentant souvent en leur centre une ou plusieurs guttules de graisse. Les inoculations au cobaye au moyen du matériel pathologique ont amené la production d'abcès guérissant spontanément; le poids de ces animaux est en augmentation; des études sur l'action pathogène expérimentale sont en cours.

Le traitement institué a été le suivant : à l'intérieur administration de 1 à 7^{g} d'iodure de potassium par jour, progressivement. Localement on a procédé à l'application de vaseline salicylée pour décaper les éléments croûteux, à des badigeonnages à la teinture d'iode salicylée et chrysarobinée. Au bout de 3 semaines le résultat de cette médication étant faible, on a recours à la diathermo-coagulation qui paraît donner de très bons résultats.

De l'ensemble de nos constatations nous pouvons conclure que notre organisme doit être rattaché au genre *Debaryomyces* (Klöcker, 1909) : en effet les asques sont munis de protubérances qui leur donnent l'aspect de pommes épineuses; les cellules sont rondes ou ovales et mesurent en moyenne 4^{μ} de diamètre. La copulation s'effectue à la manière des *Debaryomyces*, donnant naissance à des asques ronds, à membrane épaisse, réfringente

(5µ de diamètre); l'ascospore renferme des gouttelettes de graisse et possède une double membrane.

Dans un prochain Mémoire, nous exposerons l'étude détaillée et approfondie de cet organisme.

PATHOLOGIE EXTERNE. — *Action chez les cancéreux d'extraits de tumeurs, administrés par voie buccale, à doses faibles et fractionnées.* Note de MM. **G. Cuvier** et **J. A. Carrère**, transmise par M. Charles Richet.

Depuis les essais de Ch. Richet, en 1895, divers expérimentateurs ont tenté par des voies et des méthodes diverses, le traitement biologique du Cancer. Les résultats de J. Thomas, ont à cet égard plus particulièrement retenu notre attention. Nous pensons compléter ces recherches, par l'étude des extraits de tumeurs, administrés par voie buccale à doses faibles et fractionnées.

Fibiger et Muller ont déjà noté l'influence du mode de préparation des extraits de peau embryonnaire, pour prévenir les métastases. Nous pensons que les mécomptes de Seeligmann, de Jensen et de Blumenthal, peuvent provenir du mode de préparation et d'administration de leurs produits. Dans les conditions où nous nous sommes placés dans les 54 cas observés à ce jour, nous avons constaté une action manifeste sur l'organisme. Les résultats obtenus ayant été relativement constants, et souvent favorables.

La dose initiale doit être de V gouttes par jour, administrées séparément, loin des repas, dans un peu d'eau. Dès le troisième jour on a parfois noté une exagération des douleurs au niveau du néoplasme. On diminue alors la dose (III gouttes), puis on revient à la dose initiale. Si rien ne se produit, on s'en tient à la dose du début. Vers le quinzième jour, il se produit habituellement une amélioration nette dans l'état général, l'état local (saignements taris), la sédation des douleurs, il y a reprise du poids. Il est bon alors de ramener les prises à III gouttes, pour revenir ensuite progressivement aux V quotidiennes, et éviter par là un pallier dans la marche ascendante de l'amélioration apparente. La conduite du traitement doit donc tenir compte des améliorations ou de la recrudescence des symptômes accusés.

Le malade doit être soumis à des règles hygiéniques strictes, ne pas se fatiguer, ou s'écarter du régime imposé, quand apparaît l'amélioration. La radio et la radiumthérapie, sont à proscrire en cours de tumorothérapie.

Les rayons infrarouges, par contre nous paraissent ajouter leur action favorable.

Ces extraits pensons-nous, « en juxtaposant des chimismes différents, réalisent une synergie physiologique nouvelle », peut-être comparable aux réactions humorales, qui, au cours de la ménopause, entraînent une autolyse spontanée et une régression des fibromes utérins. Le déterminisme exact nous en échappe.

Après 6 mois de pratique, nous croyons pouvoir conclure à une action manifeste, tant chez l'animal que chez l'homme, des extraits de tumeurs, obtenus par nous et administrés selon la méthode précisée. Le traitement ne doit cependant pas être *in extremis*, ni proche de séances de radio et radiumthérapie. Les auto-extraits, ou les extraits homologues sont à employer de préférence. A leur défaut, des extraits polyvalents peuvent donner des résultats très intéressants.

Bien entendu, nous n'envisageons actuellement que des résultats palliatifs, seule leur durée devant servir de critérium à la connaissance exacte et complète de la tumorothérapie. La multiplicité des observations sera aussi nécessaire, pour en fixer les applications pratiques précises, et juger de sa spécificité. Nos études en cours, sur la possibilité d'immunisation chez l'animal, et la préservation des récidives, après extirpation chirurgicale chez l'homme, pourront servir, nous l'espérons, de bases d'appréciation.

En tout cas, l'action manifestée par nos extraits sur l'organisme des cancéreux, sans préjuger de son rôle thérapeutique, nous semble, au point de vue biologie générale, être le point de départ de conséquences théoriques et expérimentales intéressantes, que nos travaux ultérieurs s'efforceront de préciser.

La séance est levée à $15^h 20^m$.

A. Lx.